ERNST BECKMANN,

dem Schöpfer der Gefrier- und Siedeapparate und unermüdlichen Ersinner neuer Vervollkommnungen und Anwendungen derselben —

zum 70. Geburtstage, am 4. Juli 1923,
in Verehrung zugedacht,

nunmehr dem Toten († 12. Juli 1923)
in Dankbarkeit gewidmet.

Vorwort.

„Über die Bestimmung der Molekulargrößen von Salzen aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen“, so lautete der Titel meiner ersten Arbeit im ersten Bande der Zeitschrift für physikalische Chemie (1887). Mein Interesse für die Molekulargrößen der gelösten Elektrolyte reicht daher weit zurück. Neben der Methode der elektrischen Leitfähigkeit wurden damals auch andere Methoden von mir versucht; in kleinen selbstgefertigten Apparaten wurde (nach Ostwalds Fortgang aus Riga nach Leipzig) die Dampfdruckmethode wiederholt herangezogen, — meine Versuche, sie einfach und zuverlässig zu gestalten, scheiterten aber kläglich. Um so mehr Bewunderung erregten in mir die seit dem Jahre 1888 beginnenden Untersuchungen E. Beckmanns, welcher scheinbar mühelos nicht nur die Dampfdruckmethode meisterte, sondern vorbildlich auch die Gefrierpunkts- und Siedepunktsmethode ausgestaltete. Was ich vergeblich angestrebt, hatte also hier seine vollkommene Lösung gefunden.

Als ich ein Jahrzehnt später meine Arbeiten über die elektrische Leitfähigkeit in nichtwässerigen Lösungen begann und in dem flüssigen Schwefeldioxyd ein Lösungsmittel für Salze fand, das zu ganz abnormen Werten führte (1899), da boten die Beckmannschen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung ein bequemes Rüstzeug zur weiteren Klärung dieser Anomalien dar. Und so habe ich in der Folgezeit (zuletzt noch 1920) verschiedenartige, teils neue, teils bekannte Lösungsmittel, die sowohl zu den besten, als auch den schlechtesten Ionisierungsmitteln gehörten, auch mit den Beckmannschen Apparaten „molometrisch“ untersucht und die Frage nach der Molekulargröße der gelösten Elektrolyte in den nichtwässerigen Lösungsmitteln unter den verschiedenartigsten Umständen bearbeiten können.

Die Polymerie der gelösten Salzmolekeln erwies sich hierbei nicht als eine vereinzelte Erscheinung, sondern als der weitverbreitete, gleichsam normale Molekularzustand. Und so entstand der innere Zwang, die Tatsachen zu sammeln, zu ordnen und auf die bestim-

menden Faktoren zu prüfen. Das Ergebnis dieser Arbeit liegt in dem vorliegenden Büchlein vor. Es will erstmalig eine Zusammenfassung des gesamten auf typische Elektrolyte (Salze, Säuren und Basen) bezüglichen Beobachtungsmaterials geben, und zwar geordnet nach den Klassen der organischen und anorganischen nichtwässerigen Lösungsmittel. Naturgemäß wurden auch die Assoziationsgrade der Lösungsmittel selbst mitberücksichtigt und die Zusammenhänge zwischen den Assoziations- oder Polymeriegraden aus den chemischen, sowie physikalischen Eigenschaften von Lösungsmittel und Gelösten überhaupt besprochen. So stellt denn das Büchlein eine Monographie über die Assoziation (Polymerie) der Elektrolytmolekeln und der für diese verwendeten Lösungsmittel dar. Es soll zeigen, was bisher gemessen worden ist, welche Lücken noch vorhanden sind, was der experimentellen Nachprüfung und Ergänzung bedarf und was der theoretischen Beachtung und Bearbeitung harrt. —

Die historisch geprägten Ausdrucksweisen: Molekularzustand, Molekulargrößen, Molekulargewichte, Molekulargewichtsbestimmungen u. a. haben wir beibehalten und nur gelegentlich die kürzeren Formen (Molargewicht, Molargröße usw.) angewandt, zumal die ersteren allgemein verbreitet, geläufig und mit den Beckmannschen Methoden engstens verknüpft sind. (Vgl. z. B. die Beckmann-Nummer in der Zeitschrift f. angewandte Chemie, **36**, 342, 344, 345, 351, 352, 359ff. (1923)).

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem Verleger, Herrn Theodor Steinkopff, meinen herzlichsten Dank auszusprechen, und zwar sowohl für seine Ratschläge inbetreff des Inhalts, als auch für sein Entgegenkommen bei der äußeren Ausstattung des Buches.

Rostock, Juli 1923.

P. Walden.

Inhaltsverzeichnis.

V. Teil.

I. TEIL.

Allgemeines über den Molekularbegriff und die Polymerisation.

1. Molekularbegriff. Molekulargrößen.

Molekularbegriff und Molekulargröße gehören zu den Eckpfeilern der modernen Chemie. Die Kenntnis der Molekulargröße führt uns zu einem einfachen Symbol, zur chemischen Formel. Die Formel dient uns als der kurze Ausdruck einer Summe von Tatsachen. Die Formel vermittelt uns auch mit Hilfe der Valenzlehre die Erkenntnis der chemischen Konstitution. Und die Kenntnis der Konstitutionsformel eröffnet uns nicht nur qualitativ Einblicke in das Verhalten der Körper, sondern führt uns zum quantitativen Erfassen der chemischen Umwandlungen der Stoffe. „... Die Konstitutionsformel soll ja doch schließlich Ausdruck des ganzen chemischen Verhaltens sein," sagt J. H. van't Hoff. Größe und chemische Konstitution der Molekeln äußern sich aber auch in den physikalischen Umwandlungen der Verbindungen, in den Zustandsänderungen und physikalischen Eigenschaften derselben.

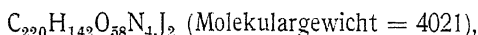
Molekularbegriff und Molekulargröße haben im Laufe des einen Jahrhunderts die Chemiker sowohl zu Schöpfern als auch zu Beherrschern der Hunderttausende von anorganischen und organischen Verbindungen gemacht, die den sicheren Bestand der heutigen Chemie mit deren mannigfaltigen Forschungs- und Anwendungsgebieten bilden.

Wenn Einfachheit, Anschaulichkeit und Kürze als die Kennzeichen der „Richtigkeit" einer Theorie gelten, dann ist die von Amadeo Avogadro (1811) geschaffene Molekulartheorie zugleich wahrscheinlich und richtig. Wichtiger als dieses ist aber, daß sie in ihrer Auswirkung die bedeutendsten Erfolge in der Chemie und Physik gezeitigt hat.

Mit Recht hat daher W. Nernst sein klassisches Werk „Theoretische Chemie" schon vor drei Jahrzehnten (1893) „vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik" geschaffen, indem er die erstere als „ein fast unerschöpfliches, von der Molekulartheorie geschenktes Füllhorn" bezeichnete.

Einst galt der Grundsatz, daß die chemischen Formeln möglichst einfach sein, also die Molekulargewichte möglichst klein angenommen werden müssen, daß also die Anzahl der Atome in einer Molekel niemals sehr groß sein könne[1]).

Heute scheut man nicht davor zurück, hochkomplexe Molekeln nicht allein theoretisch zuzulassen und strukturchemisch zu formulieren, sondern auch als Produkte der natürlichen Synthesen der Pflanzen- und Tierzelle künstlich darzustellen. Man denke nur an E. Fischers[2]) synthetisches, wohldefiniertes Hepta-tribenzoyl-galloyl-p-jodphenyl-maltosazon

$$C_{220}H_{142}O_{58}N_4J_2 \text{ (Molekulargewicht} = 4021\text{)},$$

dessen kryoskopisches Molekulargewicht in Bromoform $M_{\text{beob.}} = 3500$ betrug. Es enthält 426 Atome. Heute werden hochpolymere Molekeln auch in der anorganischen Chemie synthetisch und systematisch erforscht. Es sei nur an die Heteropolysäuren und deren Salze erinnert, z. B. $Na_6H_6[P_2O_2(Mo_2O_7)_9] \cdot 28\,H_2O$, das aus 181 Atomen besteht, oder: $Ag_{22}[P_4O_4(Mo_2O_7)_{17}] \cdot 40\,H_2O$, welches 303 Atome enthält, sowie an die Metallkomplexsalze (vgl. Abegg-Auerbach, Handbuch IV, I, 2. Hälfte, 977—1054 (1921).

Die Polymerie der Molekeln anorganischer Salze ist konsequent berücksichtigt worden in C. Bülows „Theorie vom Bau chemischer Verbindungen" (Stuttgart 1919, F. Enke). Und auf dem Gebiete der organischen Chemie ist den Molekülverbindungen der mannigfachsten Art die jüngst erschienene Monographie P. Pfeiffers „Organische Molekülverbindungen" (Stuttgart 1922, F. Enke) gewidmet.

Alsdann trat früher bei der Wahl der chemischen Formeln und der Molekulargröße noch eine weitere Beschränkung hinzu, nämlich

---

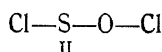
[1]) Vgl. A. Horstmann, Theoretische Chemie, 75, 83 (1885).

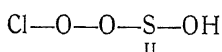
[2]) E. Fischer und K. Freudenberg, Berl. Ber. **46**, 2126 ff. (1913).

„daß in der Verbindung keine ungesättigte Verwandtschaft bestehe"[1]) oder „. . . daß in den Molekeln keine freien Valenzen vorkommen"[2]).

Dem Prinzip der Einfachheit als dem Zeichen der Natürlichkeit entsprach auch die Lehre von der Wertigkeit oder Valenz der Atome. Schwefel und Sauerstoff sättigten sich durch zwei Wasserstoffatome ab, die Halogene durch ein H-Atom, Stickstoff und Phosphor durch je drei Wasserstoffatome. Einwertig war daher Cl, zweiwertig das Sauerstoff- und Schwefelatom, dreiwertig das N- und P-Atom. Und folgerichtig zwang man dann den aus der Dampfdichte als monomolekular gefundenen Stoffen folgende langgestreckte Formeln[3]) auf:

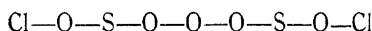
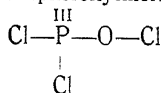
Thionylchlorid $SOCl_2$

$$Cl{-}\overset{}{\underset{II}{S}}{-}O{-}Cl$$

Chlorsulfonsäure $ClSO_3H$

$$Cl{-}O{-}O{-}\underset{II}{S}{-}OH$$

Pyroschwefelsäurechlorid $S_2O_5Cl_2$

$$Cl{-}O{-}S{-}O{-}O{-}O{-}S{-}O{-}Cl$$

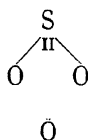
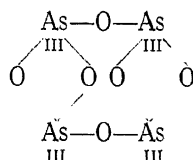
Phosphoroxychlorid

$$Cl{-}\overset{III}{P}{-}O{-}Cl \quad (P{-}Cl)$$

oder man malte Ringe[3]):

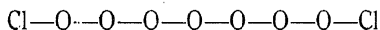
Schwefeldioxyd, SO_2 — Schwefeltrioxyd — Arsenigsäureanhydrid As_4O_6

$$\underset{O\;\text{—}\;O}{\overset{\overset{II}{S}}{\diagup\;\diagdown}}$$

$$\underset{O\quad O}{\overset{\overset{II}{S}}{\diagup\;\diagdown}} \quad \dot{O}$$

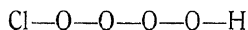
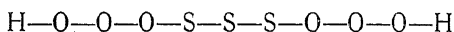
$$As{-}O{-}As,\quad \underset{III}{As}{-}O{-}\underset{III}{As}$$

Bei der Einwertigkeit des Chlors und der Zweiwertigkeit des Schwefels resultierten dann nachstehende Kettenformeln:

Überchlorsäureanhydrid[4])

$$Cl{-}O{-}O{-}O{-}O{-}O{-}O{-}O{-}Cl$$

und Überchlorsäure[4])

$$Cl{-}O{-}O{-}O{-}O{-}H$$

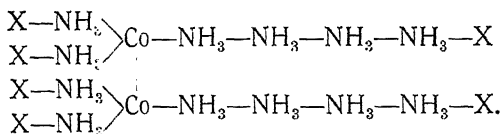
Trithionsäure[5])

$$H{-}O{-}O{-}O{-}S{-}S{-}S{-}O{-}O{-}O{-}H$$

Noch komplizierter und unnatürlicher gestaltete sich die konsequente Durchführung des Kettenprinzips in der großen Klasse

[1]) L. Meyer, Moderne Theorien der Chemie, 5. Aufl., 318 (1884).
[2]) Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie 63 (1915).
[3]) L. Meyer, l. c. 223 ff.
[4]) Graham-Otto-Michaelis, Lehrbuch I, 386 (1878).
[5]) Spring, Berl. Ber. 1873, 1108.

der Metallammoniaksalze, also bei Stoffen, die nicht flüchtig waren und eine Dampfdichtemessung gestatteten. Jörgensen, als einer der Hauptforscher dieser Klasse, gab z. B. den Kobalt-Hexamminsalzen folgende Formeln (J. prakt. Ch. (2) **39,** 1 (1889); **41,** 440 (1890)):

$$\begin{matrix} X-NH_3 \\ X-NH_3 \end{matrix}\rangle Co-NH_3-NH_3-NH_3-NH_3-X$$

$$\begin{matrix} X-NH_3 \\ X-NH_3 \end{matrix}\rangle Co-NH_3-NH_3-NH_3-NH_3-X.$$

Doch schon früher waren Schwierigkeiten auch bei der Verwendung der Dampfdichten von flüchtigen Stoffen entstanden. Es ist das Kapitel der vielumstrittenen anormalen Dampfdichten.

I. Abnorme Dampfdichten von Phosphorpentachlorid, -bromid, Chlorammonium u. ä. Hier wiesen die aus der Dampfdichte berechneten Molekulargewichte nur auf die halbierte Molekularformel $\frac{PCl_5}{2}$ bzw. $\frac{NH_4Cl}{2}$ hin. Namhafte Chemiker, besonders H. Sainte-Claire Deville, haben daraufhin die Berechtigung der Avogadro-Regel überhaupt bestritten. Doch Deville selbst zeigte nachher (1866) an der Farbezunahme des Dampfes von PCl_5 den Zerfall in $PCl_3 + Cl_2$ (gelbgrün), und Pebal (Lieb. Ann. **123,** 199 (1862)) lieferte den direkten Beweis für das Zerfallen des Salmiaks beim Verdampfen, indem durch Effusion eine teilweise Trennung des NH_3 von HCl anschaulich gemacht werden konnte.

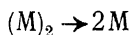
Bei diesen insbesondere von H. Ste.-Claire Deville (Compt. rend. **45,** 857 (1857)) eingehend erforschten Dissoziationserscheinungen (durch Wärme) handelte es sich um wohlcharakterisierte chemische Verbindungen, z. B. PCl_5, PBr_5, PH_4J, $SbCl_5$, NH_4Cl. Während nun ein Teil der Chemiker (Gerhardt, Couper u. a.) die Existenz dieser Körper benutzten, um dem Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon in gewissen Verbindungen eine Fünfwertigkeit zuzusprechen, diente der Zerfall derselben (durch Wärme) einem anderen Teil gerade als Beweis, daß für das Zustandekommen derartiger Verbindungen Kräfte (Valenzen) anderer Art wirksam seien. Insbesondere vertrat Kekulé[1]) diese Ansicht. Nach ihm wird der Zusammenhang der im gasförmigen Zustande dissoziierbaren Molekeln des Chlorammoniums durch die Resultante aller Anziehungskräfte bewirkt, welche die Atome

[1]) Kekulé, Lehrbuch der organ. Chemie **1,** 142, 145, 143; Compt. rend. **58,** 510 (1864).

der geschlossenen (gesättigten) Molekel NH_3 auf die der Molekel HCl (bzw. PCl_3 auf Cl_2 usw.) äußern. Es sind daher nicht Atomverkettungen, sondern Molekülanlagerungen, die hier wirksam sind, und diese Art von Verbindungen reiht sich an die seit langem bekannten Doppelsalze, Salze mit Kristallwasser u. ä. an. Er bezeichnet daher diese Klasse von Verbindungen als molekulare, im Gegensatz zu den durch normale Valenzbildung entstandenen atomistischen Verbindungen.

Ein Teil der Widersprüche schien damit beseitigt zu sein, doch an Stelle der Vereinheitlichung der Verbindungen wurde eine Trennung derselben durch eine Notschranke geschaffen.

II. Doch noch andersgeartete Dampfdichteanomalien harrten der Deutung. Auch die Halogenverbindungen des Eisens (z. B. $FeCl_3$) und Aluminiums (z. B. $AlCl_3$, $AlBr_3$), und auch die einfachen Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure), sogar die Salpetersäure, HNO_3, gaben kurz oberhalb des Siedepunktes für die Dampfdichte Werte, die gegen die normale, einfache Formulierung der Molekeln sprachen. Die berechneten Molekulargewichte waren in diesem Falle aber durchweg größer, sie entsprachen nahezu der verdoppelten Formel, also wiesen auf $(FeCl_3)_2$, $(AlCl_3)_2$, $(CH_3COOH)_2$, $(HNO_3)_2$ usw. hin. Die chemische Forschung hat in diesem Falle die Anomalien durch gesteigerte Temperaturen zu beseitigen versucht; indem man die Dampfdichtemessungen bei immer höheren Temperaturen ausführte, gelangte man nämlich zu abnehmenden Dichtewerten, die schließlich den einfachen Molekulargewichten entsprachen. Hier trieb man absichtlich die Dissoziation so weit, bis der Gleichung

$$(M)_2 \rightarrow 2M$$

Genüge geleistet war.

Für die Molekel des Ferrichlorids bei genügend hoher Temperatur im Dampfzustande ergab sich daher die einfache Formel $FeCl_3$, hiernach war also das Eisenatom dreiwertig. Eisenchlorür hat dann welche Formel? Nehmen wir, dem Prinzip der Einfachheit folgend, die Molekulargröße $FeCl_2$ an, so ist das Eisenatom ungesättigt zweiwertig; dieses steht aber im Widerspruch mit dem Satz, daß in den Molekeln keine freien Valenzen vorkommen dürfen. Eine Selbstabsättigung der einen freien Valenz kommt kaum in Frage, eine Absättigung durch eine andere Molekel, d. h. die Bildung von $FeCl_2{-}FeCl_2 = Fe_2Cl_4$ scheint ebenfalls ausgeschlossen, nachdem L. F. Nilson und O. Pettersson (Z. phys. Ch. **2**, 672 (1888)) für die Dampfdichte bei $t = 1300^0$

einen auf $FeCl_2$ stimmenden Wert fanden. Allerdings hatte V. Meyer (Berl. Ber. **12,** 1195 (1879)) und **17,** 1335 (1884)) bei Gelbglühhitze in Chlorwasserstoff-Atmosphäre Dichten erhalten, die einem Gemisch der Molekeln Fe_2Cl_4 und $FeCl_2$ entsprachen.

Seinerzeit urteilte Lothar Meyer über diese Frage folgendermaßen[1]:

„Man kann z. B. ganz unbedenklich die Auflösung von Eisen in Salzsäure darstellen durch die Gleichung: $Fe + 2HCl = FeCl_2 + HH$, und die Verwandlung des entstandenen Chlorürs in Chlorid durch $FeCl_2 + Cl = FeCl_3$; nur sollte man nie vergessen, daß diese Formeln keine Molekulargewichte darstellen." (Sperrdruck von L. M.)

Am Vorabend der Begründung der modernen physikalischen Chemie mußte Lothar Meyer als einer der verdienstvollsten Pioniere auf dem Gebiete der theoretischen Chemie folgende für den damaligen aussichtslosen Zustand charakteristischen Worte schreiben[1]:

„Der Schluß aus dem Sättigungsvermögen der Atome auf das Molekulargewicht bleibt immer sehr unsicher und der Bestätigung bedürftig... Hilfsmittel zu einer zuverlässigen Bestimmung des Molekulargewichtes wird immer nur die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Stoffe liefern."

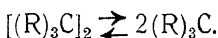
III. Die modernen osmotischen Methoden ermöglichten die Bestimmung der Molekulargewichte der Stoffe in Lösung. Sie führten bei der Nachprüfung der anomal sich verhaltenden Stoffe, z. B. des Ferrichlorids, des Aluminiumchlorids, der Essigsäure, zu Molekulargewichten, welche vollkommen das Verhalten der Stoffe im Dampfzustande widerspiegelten. Man sah sich daher gezwungen, die alte Frage neu erstehen und neu deuten zu müssen.

IV. Die physikalische Untersuchung der organischen Verbindungen, z. B. der Karbonsäuren und der Alkohole, namentlich mit Hilfe der molekularen Oberflächenenergie, hat ergeben, daß diese Stoffe im homogenen flüssigen Zustande nicht in einfachen Molekeln, sondern in Form von Molekularaggregaten, d. h. als „assoziierte" Molekeln existieren. Wenn wir in diesen gesättigten, aus C-, H- und O-Atomen bestehenden einfachen Verbindungen die konstanten Wertigkeiten annehmen, so ist eine Assoziation der „gesättigten" Molekeln zu Komplexmolekeln kaum denkbar.

V. Die moderne organische Chemie hat die sog. „freien Radikale", z. B. „Methyle" vom Typus des Triphenylmethyls, $(C_6H_5)_3C$, syn-

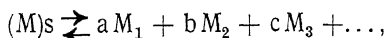
[1]) L. Meyer, Moderne Theorien der Chemie, 5. Aufl., S. 319 (1884).

thesiert. Hier treten uns Kohlenstoffverbindungen entgegen, die einen dreiwertigen, ungesättigten Kohlenstoff enthalten, trotzdem aber frei existieren, unschwer sich assoziieren und durch das Lösungsmittel rückwärts dissoziieren:

$$[(R)_3C]_2 \rightleftarrows 2(R)_3C.$$

Alles zusammengefaßt kann man mit Arrhenius[1]) sagen: „Die Valenzlehre kann also in ihrer alten Form unmöglich aufrecht erhalten werden."

2. Assoziation, Polymerisation, Dissoziation.

Eine assoziierte (homogene) Flüssigkeit stellt ein Gemenge von Molekülgattungen verschiedener Komplexität, d. h. eine Lösung dar. Daß homogene Flüssigkeiten schon an sich verdünnte Lösungen von verschieden großen Molekeln sind, bzw. Gemische, in denen bald die monomolekularen, bald die polymeren Molekeln vorwalten, ist u. a. von P. Walden[2]) zur Deutung der Anomalien des optischen Drehungsvermögens herangezogen worden, und C. Drucker[3]) hat ganz allgemein die „normalen" Flüssigkeiten als hochgradig komplex, die „assoziierten" als weitgehend dissoziiert aufgefaßt und auf dieser Grundlage eine „Assoziationshypothese" für diese Art von Lösungen entwickelt. Ebenso besteht ein gelöster assoziierter Körper aus Molekeln von verschieden großer Zusammengesetztheit. Temperaturzunahme und Verdünnung verringern die Zahl der komplexen Molekeln und den Grad der Assoziation. Es besteht daher für jede bestimmte Temperatur und Verdünnung ein gewisses Gleichgewicht:

$$(M)s \rightleftarrows a M_1 + b M_2 + c M_3 + \ldots,$$

d. h. der assoziierte Stoff (M)s besteht aus den Molekeln M_1, M_2, M_3, von denen je die Anzahl a, b, c... vorhanden ist. Addieren wir alle diese Molekeln und ziehen das Mittel, so erhalten wir im Durchschnitt eine imaginäre Molekel (M)x. Die Zahl x ist dann der Assoziationsfaktor der Flüssigkeit oder der Molekelgattung, — der Assoziationsfaktor oder -grad stellt daher theoretisch nicht eine wirklich vorhandene Molekelart dar, praktisch kann bei geraden Werten von x gelegentlich eine einzige Gattung von Komplexmolekeln auftreten. Haben wir auf einem geeigneten Wege, sei es aus der Dampfdichte, sei es im flüssi-

[1]) Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie 64 (1915).

[2]) P. Walden, Berl. Ber. 38, 404 (1905).

[3]) C. Drucker, Z. physik. Ch. 68, 616 (1910).

gen oder gelösten Zustande, die Molekulargröße $M_{gef.}$ des assoziierten Stoffes gemessen, und beträgt das vorausgesetzte, der einfachen chemischen Formel entsprechende Molekulargewicht $M_{theor.}$, so ist der Assoziationsgrad x das Verhältnis $\frac{M_{gef.}}{M_{theor.}}$.

Der Begriff der Assoziation trägt nur einem experimentell unschwer erkennbaren besonderen Zustand der Molekeln Rechnung und enthält vorläufig keinerlei Voraussetzung über die Art und Größe der Kräfte, welche diesen Zustand hervorrufen. In der anorganischen und organischen Experimentalchemie sind aber seit langer Zeit Stoffe bekannt, die ein Vielfaches des einfachen Molekulargewichtes besitzen, und ebenso kennt man die chemischen Vorgänge, welche eine Umwandlung der einfachen Molekeln in die Komplexmolekeln — und rückwärts — bewirken: $xM \rightleftarrows (M)x$.

Es handelt sich hierbei um die Vorgänge der Polymerisation anorganischer und organischer Verbindungen bzw. um Depolymerisation von polymeren Molekeln in einfache. Dem chemischen Gefühl entspricht es durchaus, Polymerisation und Assoziation homogener Molekeln als wesensgleiche Vorgänge zu bezeichnen, die durch die gleichen physikalischen Methoden erkannt werden, den gleichen oder ähnlichen Einflüssen durch Wärme und Lösungsmittel unterliegen, wobei naturgemäß von Stoff zu Stoff mehr oder weniger erhebliche Gradunterschiede der Stabilität auftreten.

Wenn z. B. der polymere, feste, hexamolekulare Metaldehyd, $(CH_3COH)_6$, je nach der Natur des Lösungsmittels bald hexa-, bald tetra- oder monomolekular gelöst erscheint, so ist diese Tatsache formal gleichzustellen der anderen Tatsache, daß Essigsäure oder Metallchloride je nach dem Lösungsmittel oder der Verdünnung bald monomolekular, bald „assoziiert“, d. h. polymerisiert erscheinen. Man redet daher in den letztgenannten Fällen gleichzeitig von Assoziationen und Polymerisationen[1]). Die Zusammenlagerung gleichartiger Molekeln eines Salzes zu Komplexmolekeln mit stufenweiser Dissoziation und Bildung von Komplexionen wird als Polymerisation (= Assoziation) bezeichnet und in dem klassischen Beispiel der Cadmiumhalogenide, $xCdCl_2 \rightleftarrows Cd_xCl_{2x} \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + Cd_{x-1}Cl_{2x}''$, betrachtet man das „polymerisierte $CdCl_2$“[2]).

Die anomal sich verhaltenden homogenen Flüssigkeiten be-

[1]) Vgl. z. B. W. Biltz, Z. physik. Ch. **40**, 205 (1902).
[2]) H. Danneel, Elektrochemie, II. Bd., 99, 117, (1918).

zeichnet man allgemein als aus einfachen und assoziierten oder polymerisierten Molekeln bestehend; man spricht daher z. B. von der Polymerisation der Alkohole[1]) und vom „Polymerisationsgrad assoziierter Flüssigkeiten“[2]); diesen assoziierten Stoffen schreibt man infolge des Vorkommens polymerer Moleküle eine um so größere Dichte zu, je größer die Anzahl der Komplexmolekeln und je größer der Polymeriegrad ist[3]). Derart behandelt man die assoziierten Karbonsäuren als „polymere Säureformen“[4]) und stellt den Gleichgewichtszustand zwischen mono- und dimolekularer Form dar: $2 RCOOH \rightleftarrows (RCOOH)_2$. Ebenso verknüpft man die verschiedene Viskosität der Flüssigkeiten mit dem Auftreten polymerer Molekeln oder mit der Assoziation[5]). Die Erfahrung lehrt nun, daß „Lösungsmittel mit hohen Polymerisationsgraden meist stark dissoziierend wirken“[6]). Die Diskussion über die „Methoden zur Bestimmung des Polymeriegrades anomaler Flüssigkeiten“[7]) stellt daher ein wichtiges Problem der gegenwärtigen Chemie dar.

Die Vertreter der anorganischen wie auch der organischen Chemie, der allgemeinen ebenso wie der Elektrochemie sind nicht allein an der Begriffsbildung in gleicher Weise beteiligt, sondern auch in gleichem Maße interessiert an der qualitativen Feststellung, und noch mehr an der quantitativen Bestimmung der Polymerie.

Die von Kekulé (s. o.) geschaffene Trennung der Verbindungen in atomistische und molekulare war willkürlich, doch als Atempause für die chemische Forschung zeitweilig nützlich. Schon Jörgensen (1869), Mendelejeff (1871), J. H. van't Hoff („Ansichten über die organische Chemie“ I S. 39 ff. (1881)) lehnten diese Schranke als willkürlich ab, da beide Gruppen durch richtige chemische Valenzen gebildet seien.

In neuerer Zeit hat insbesondere R. Abegg (Z. anorg. Ch. **39,** 348 ff. (1904)) diese Anschauung weiter ausgebaut, indem er die Verbindungen gleicher Molekeln (polymere, assoziierte Stoffe), Verbindungen verschiedener Molekeln (Molekularverbindungen), sowie Lösungen als die Produkte von chemischen Valenzen, von Affinitätskräften deutete.

[1]) A. Batschinski, Z. physik. Ch. **40,** 630 (1902).
[2]) W. Herz, Z. anorgan. Ch. **115,** 237 (1921).
[3]) H. Kauffmann, Beziehungen usw., 27 (1920).
[4]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 95 (1922).
[5]) J. R. Meyer und B. Mylius, Z. physik. Ch. **95,** 350 (1920).
[6]) H. Danneel, Elektrochemie, II. Bd., 99, 117 (1918).
[7]) M. B. Wagner, Z. physik. Ch. **95,** 42 (1920).

„... Der Zerfall der polymeren Verbindung bei hohen Temperaturen zeigte ..., daß die üblichen Charakteristika einer Molekularverbindung auch hier zutreffen. Mit demselben Rechte können wir nun weiter alle assoziierten Molekeln als durch chemische, zwischen den Atomen wirkende Kräfte verbunden erklären, sofern es gelingt nachzuweisen, daß in ihren Komponenten Elemente vorhanden sind, deren Maximalvalenz in nichtassoziierter Form noch nicht ausgenutzt ist" (R. Abegg).

Auch die durch A. Werner geschaffene Koordinationslehre und die von P. Pfeiffer gegebene Erweiterung derselben (vgl. Z. anorg. Ch. **112,** 81 (1920)) läßt chemische Kräfte für das Entstehen der Molekülverbindungen und Komplexsalze wirksam sein. P. Pfeiffer kommt zum folgenden Schluß: „Im allgemeinen haben wir es bei der Bildung von Molekülverbindungen mit der gegenseitigen Absättigung polyatomarer Valenzfelder, die als einheitliches Ganzes wirken, zu tun ... Bilden sämtliche Atome eines Moleküls ein einheitliches Affinitätsfeld, so geht das polyatomare in ein molekulares Feld über."

Faßt man den Lösungsvorgang und die Lösung selbst als chemische Probleme auf, so ist es überflüssig und hemmend, zwischen Assoziation und Polymerisation einen Wesensunterschied zu konstruieren. Wenn die jüngste Entwicklungsperiode der Molekularphysik die zwischen den Einzelmolekeln wirkenden Kräfte als Kohäsionskräfte bezeichnet, die Assoziationskräfte in Flüssigkeiten mit den Kohäsionskräften als wesensgleich betrachtet und beide Äußerungen auf rein elektrostatische Einwirkungen der Molekeln zurückführt (vgl. z. B. A. Reis, Z. f. Elektroch. **26,** 420 (1920)), so ist auch darin kein Widerspruch zu erblicken indem ja „chemische Affinitätskräfte und -valenzen" keine Deutung der tieferen Kraftnatur, sondern nur eine einheitliche, dem Chemiker geläufige Bezeichnung der chemischerseits erkannten Wirkung enthalten.

Wir können auch E. Beckmann (Z. phys. Ch. **98,** 446 (1921)) beipflichten, wenn er schreibt: „... Es ist begrifflich kaum möglich, eine strenge Unterscheidung zu machen und eine genaue Grenze anzugeben, zwischen den gravitationsähnlich aufgefaßten Attraktionskräften (Scheinassoziation) und der Betätigung chemischer Valenzkräfte (wirkliche Assoziation)."

Und ähnlich äußert sich W. Madelung (Lieb. Ann. **427,** 76 (1922)), wenn er insbesondere in bezug auf die Konstitution der Elektrolyte zu folgendem Schlusse kommt: „Es gibt keine Assoziation, die auf reine Molekularkräfte zurückzuführen ist, vielmehr erfolgt die Asso-

ziation kleinerer Atomaggregate (Molekeln) zu Assoziationsketten und Kristallen unter der Wirkung der gleichen, zwischen den einzelnen Atomen wirksamen Kräfte, die auch den Zusammenhalt der Molekel verursachen."

3. Polymerie.

Entstehung des Begriffs. Arten polymerer Stoffe.

Die organische Chemie mit ihrem Formenreichtum hat bekanntlich die ersten Beispiele für die vor hundert Jahren unerklärliche Tatsache gegeben, daß zwei Stoffe mit verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften die gleiche Zusammensetzung haben. F. Wöhlers Analysen der Cyansäure (1823) und J. Liebigs Analysen der Knallsäure (1824) boten das erste genau analysierte Material dar. Äthylen und Butylen durch Faraday (1825) stellten das zweite Paar dar, Weinsäure und Traubensäure wurden von Gay-Lussac (1826) angereiht, die Synthese des Harnstoffs aus cyansaurem Ammonium durch Wöhler (1828) bildete ein weiteres klassisches Beispiel, die Untersuchung von Liebig und Wöhler (1830) über Cyan-, Cyanur- und Knallsäure führte zur Identität der Zusammensetzung dieser drei Säuren. In der anorganischen Chemie hatte man zwei Zinnsäuren (Berzelius) und zwei Phosphorsäuren und Natriumphosphate (Clarke, Stromeyer 1830) von gleicher Zusammensetzung kennengelernt. Diesem Tatsachengebiet trug nun der Meister der chemischen Begriffsbildung, Berzelius, Rechnung, indem er 1830 den Isomeriebegriff schuf (Pogg. Ann. **19**, 305). Isomer sind Stoffe von derselben Zusammensetzung und demselben Molekulargewicht, aber von verschiedenen Eigenschaften, und ihre Unterscheidung geschieht durch die Vorsilbe „para" (Berzelius' Jahresber. 1832, 47). Um nun diese Isomeren nicht zu verwechseln mit dem Fall, wo die relative Anzahl der Atome gleich, die absolute aber ungleich ist, ist ein weiterer Begriff erforderlich, wie z. B. beim Faradayschen „ölbildenden Gas" und „Weinöl" (Äthylen, C_2H_4, und Butylen, C_4H_8). Für Stoffe, die dieselben Elemente in denselben Verhältnissen, aber in einer multiplen Atomenzahl enthalten, wo also das Molekulargewicht M des einen Stoffes vervielfacht im anderen Stoffe wiederkehrt (M und (M)x, falls $x = 2, 3, 4$ usw.), schlägt Berzelius den Namen polymer („polymerisch") vor (Jahresber. 1833, 64).

Und so bezeichnet man noch heute als Polymerie die Erscheinung, daß zwei oder mehrere chemische Stoffe von verschiedenen Eigenschaften die gleiche Zusammensetzung, aber ein verschiedenes Molekular-

gewicht haben, — derartige Verbindungen können gewöhnlich durch einfache Reaktionen ineinander umgewandelt werden. In diesem Falle sind also die einfachere Molekelgattung und die komplexe (polymere) Form einzeln isoliert und einzeln bekannt, sowie wechselseitig umwandelbar. Der Aufbau der polymeren Molekeln aus den einfacheren vollzieht sich sprungweise, und die Beständigkeitsgebiete jeder Form sind groß genug, um auf Grund der Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften die einzelnen Formen zu trennen. Es sei nur auf Sauerstoff O_2 und Ozon O_3, auf Acetaldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd oder Styrol und Metastyrol verwiesen.

Polymer heißen aber auch Stoffe, bei denen nur die komplexe Modifikation stofflich bekannt ist (bzw. bei denen, wie z. B. beim Phosphor, nur verschiedene polymere Modifikationen einzeln isoliert, untersucht und ineinander umgewandelt worden sind), die der Theorie entsprechende normale (einfache) Molekelgattung dagegen ist nur physikalisch erkannt worden. Hierher gehören: Schwefel S_8 evtl. S_6, gewöhnlicher Phosphor P_4, Arsen As_4, — das Vorhandensein der normalen (den Molekeln der Elementargase entsprechenden) Formen S_2 (bzw. S_1), P_2, As_2 usw. wird nur bei sehr hohen Temperaturen durch Dampfdichtemessungen angezeigt, und die Rückwärtspolymerisation vollzieht sich freiwillig und momentan beim Herabgehen in niedrige Temperaturgebiete. Nehmen wir als normale Molekeln S_2, P_2, As_2 an, wie wir auch O_2, N_2 als normale Molekeln ansprechen, so ist $S_8 = (S_2)_4$ tetramolekular oder tetramer, $P_4 = (P_2)_2$ bimolekular oder bimer. Die höchsten Temperaturen ermöglichen es, die Disgregation bis zu den Atomen zu treiben: $S_8 \rightleftarrows \ldots 8\ S_1$.

p $\sim$ 760 mm | $S_8 \rightleftarrows 4 S_2$

S_8[1])	t = 468°	482°	518°	534,4°	580,9°	606°	≥800°	1560°	1719°	S_2 theor.
Theor. Dichte = 8,86	7,84	7,30	7,04	6,98	5,51	4,73	2,2	2,2	2,2	2,215

H. Biltz, Z. physik. Ch. 2, 940 (1888). t = 440°. p = 60 mm, d $\sim$ 6,3; p = 104 mm, d = 6,7 (Troost).

V. Meyer u. Mitarb.

[1]) Zu der polymeren Form S_6 führt die Messung der Oberflächenspannung γ zwischen t = 115—160° (A. M. Kellas, J. Chem. Soc. **113**, 903 (1918)).

Bei Temperaturen von 1900—2000° konnte W. Nernst (Z. f. Elektroch. **9**, 623 (1903)) die Dichte noch erheblich unterhalb 2,21 bringen bzw. eine Dissoziation: $S_2 \rightleftarrows 2\,S_1$, und zwar bis zum Betrage von 45%, nachweisen.

Die in der Lösung nach den osmotischen Methoden als polymer erkannten Stoffe (Salze, Karbonsäuren usw.) gehören zu der eben besprochenen zweiten Klasse von Polymeren: Entfernung des Lösungsmittels (Konzentrationszunahme) bewirkt hier selbsttätig die Wiederherstellung der (ursprünglichen) polymerisierten Molekeln aus den zeitweilig depolymerisierten. Die höchsten Verdünnungen und besten Ionisierungsmittel führen die Elektrolyte auch für gewisse Molekeln bis zum Zustand der Einzelatome, nur sind sie in diesem Fall als Ionen elektrisch geladen. Die monomere Form der Molekeln ist nicht isolierbar.

Säuren, RCOOH.

Die Polymerisationsfähigkeit der Karbonsäuren wurde erstmalig am Dampf der Essigsäuremolekeln erkannt, und diese Dampfdichteanomalie an einem relativ so einfach gebauten Körper hat für die weitere Entwicklung der Polymeriefrage eine hervorragende Bedeutung gehabt. Bereits 1845 wurde von Cahours[1]) konstatiert, daß die Dampfdichte der Essigsäure bei 250—338° konstant und gleich 2,08 war, was dem theoretischen Wert für eine Molekel CH_3COOH entspricht, dagegen stieg dieser Wert an mit abnehmender Temperatur, z. B. t = 200°, d = 2,22; t = 150°, d = 2,75; t = 125°, d = 3,20. Horstmann[2]) konnte diese Ergebnisse bestätigen. Schon vorher glaubte Bineau[3]) nachgewiesen zu haben, daß auch mit abnehmendem Drucke die Dichte zunimmt:

t =	p =	d =
12°	5,2 mm	3,92
20°	5,6	3,77
20°	8,5	3,88
35°	11,2	3,64
36,5°	11,3	3,62

A. Naumann[4]) wiederholte sorgfältigst diese Versuche; aus seinen Zahlen setzen wir einige hierher. (Siehe Tabelle Seite 14.)

Dieses abnorme Verhalten des Essigsäuredampfes hatten zuerst Playfair und Wanklyn[5]) dahin gedeutet, daß je nach der Temperatur (bzw. dem Drucke) der Dampf aus verschieden konstituierten

[1]) Cahours, Compt. rend. **19**, 771 (1845).
[2]) Horstmann, Lieb. Ann. 1868, Suppl.-Band VI, 53 ff.
[3]) Bineau, Ann. chim. phys. (3) XVIII, s. a. Lieb. Ann. **60**, 158 (1846).
[4]) A. Naumann, Lieb. Ann. **155**, 325 (1870).
[5]) Playfair und Wanklyn, Lieb. Ann. **122**, 247 (1862).

Molekeln bestehe, und zwar bei höheren Temperaturen aus den Molekeln $C_2H_4O_2$ (Dichte = 2,08), bei tieferen Temperaturen aus $C_4H_8O_4$ (Dichte = 4,15). Zu demselben Ergebnis gelangte auch A. Naumann (l. c.); für die Annahme solcher bimolekularer Aggregate spricht nach Horstmann (l. c.) auch die Existenz der sauren Azetate, z. B. $KC_4H_7O_4$[1]).

t =	p =	d =
78°	164 mm	3,41
	137	3,26
	66	3,04
100°	393,5	3,44
	168	3,01
	130	2,94
130°	398,5	2,89
	188	2,50
	93	2,32
140°	417,5	2,82
	199	2,40
	98	2,24
185°	565	2,36
	382	2,25
	110,5	2,11

Daß der Polymeriegrad auch bei relativ einfachen organischen Individuen groß sein kann, zeigt Metaldehyd, $(CH_3COH)x$. Aus den Gefrierpunktmessungen in Phenol (K = 70°) und Thymol (K = 92°) fand W. Burstyn (Monatsh. **23**, 738 (1908)) den Polymeriegrad x = 3,0—3,6, wobei x mit zunehmender Verdünnung abnahm. Wir können daher mit Burstyn dem Metaldehyd eine quadrimolekulare Formel, $(CH_3COH)_4$, beilegen. Dieser Körper hat nun in seiner Löslichkeit Eigenschaften, die ihn den anorganischen (binären) Salzen, deren Molekeln wir ja als stark assoziiert oder polymerisiert ansprechen, nahebringen. In den schlechten Ionisierungsmitteln Benzol, Äther, Chloroform, Äthylenbromid, Schwefelkohlenstoff, Eisessig (auch Aceton) ist die Löslichkeit äußerst gering, dagegen in den hydroxylhaltigen Medien (deren Ionisierungs- und Aufspaltungsvermögen weit größer ist) meßbar. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in einem geeigneten Medium mit einer kleineren Dielektrizitätskonstante als diejenige von

[1]) Hingewiesen sei noch auf die interessanten Beziehungen, zu denen C. Drucker (Z. physik. Ch. **68**, 616 (1910)) hinsichtlich der Assoziationskonstante der Essigsäure, des Methylalkohols usw. gelangte.

Phenol und Thymol (also $\varepsilon < 10$) der Polymeriegrad des Metaldehyds noch höher ausfallen wird, ähnlich wie bei den binären Salzen in derartigen OH-freien Medien. (Eine gewisse formale Ähnlichkeit besteht auch in der Entstehung des Stoffes aus dem monomeren, leicht löslichen Acetaldehyd: $4CH_3COH \xrightarrow{HCl_{gas}} (CH_3COH)_4$; aus einer Kochsalzlösung fällen wir durch Salzsäuregas das polymere (NaCl)x: $xNa^{\cdot} + xCl' \xrightarrow{HCl} (NaCl)x$).

Tatsächlich konnten A. Hantzsch und J. Oechslin (Berl. Ber. **40**, 4341 (1907)) nachweisen, daß bei sorgfältiger Arbeit in Phenol ($K = 75$) für $c = 0{,}4$—$1{,}2$ das gefundene Molekulargewicht von Metaldehyd um 175 schwankte, d. h. auf eine vierfache Molekel $(C_2H_4O)_4 = 176$ hinwies, während in Thymol ($K = 92$), dessen Dielektrizitätskonstante entschieden kleiner als diejenige des Phenols ist, die scheinbaren Molekulargewichte im Mittel $M_{gef.} = 252$ betrugen, also $(C_2H_4O)_6 = 264$, d. h. dem hexamolekularen Stoff entsprachen.

Ein anderer interessanter Fall von Polymerie liegt beim Glyoxal, CHO·CHO, vor. C. Harries und P. Temme (Berl. Ber. **40,** 165 (1907)) fanden, daß das monomolekulare Glyoxal, CHO·CHO, beim Einbringen in viel Wasser ohne Polymerisation in Lösung geht; gibt man aber zu einem Überschuß von Glyoxal Wasser, so tritt Polymerisation zu einem vollständig unlöslichen Paraglyoxal, $[(CHO)_2]x$ ein, ferner ist noch eine feste, in Wasser leicht lösliche Modifikation, $[(CHO)_2]_3$, erhältlich. Dieses Trimere geht rückwärts beim Destillieren mit einem wasserentziehenden Mittel in das monomere Produkt über, und ebenso zerfällt es in wässeriger und alkoholischer Lösung bei Reaktionsvorgängen zu einfach molekularem Glyoxal.

Chemische Deutung der Polymerie.

Als Beispiel einer chemischen Deutung der Polymerie geben wir A. Michaels (Journ. prakt. Ch., N. F., **60,** 293 (1899)) Auffassung wieder: „Jedes ungesättigte Atom zeigt ein mehr oder weniger ausgebildetes Streben nach einem Zustand von größerer Sättigung, indem zwei oder noch mehrere solcher Atome sich miteinander verbinden, und diese Erscheinung läßt sich unter den Begriff Polymerisation einreihen.“ Beim Übergang von Stickstoff zum Phosphor (im periodischen System) ist ein teilweiser Verlust des Selbstsättigungs-, dagegen eine bedeutende Zunahme des Polymerisationsvermögens der Atome eingetreten, hieraus schließt Michael für den Kohlenstoff,

daß in diesem die erste Eigenschaft abgenommen die letztere stark zugenommen haben muß. „... Es stehen das Selbstsättigungs- und das Polymerisationsstreben beim Kohlenstoffatom in einem derartigen Verhältnis, daß von einem einfachen Kohlenstoffmolekül nicht die Rede sein kann, und die Tendenz jedes ungesättigten Kohlenstoffatoms muß auf Sättigung durch Polymerisation zum Zustand der einfachen Bindung gerichtet sein." Von diesem Standpunkt aus behandelt Michael (l. c., S. 437) die Erscheinungen der Polymerisation durch Aneinanderlagerung ungesättigter Kohlenstoffatome, namentlich im Falle „von bedeutend verschiedener Polarität" der letzteren.

4. Polymerie als Grundeigenschaft der Materie[1]). Atome. Elemente. Salze.

Die Polymerie ist ebenso bedeutungsvoll im Mikrokosmos wie im Makrokosmos, ebenso im Werden und Vergehen der Atome wie der Welten.

Heute mehr denn je zuvor beherrschen Polymerisations- und Assoziationsvorgänge die Vorstellungen von Materie und Energie. Die Einsteinsche Beziehung zwischen Materie und Energie legt die Schlußfolgerung nahe, daß das Wesen der Materie lediglich durch Energieanhäufung bedingt ist (W. Nernst[2])) und daß die Atome der verschiedenen Elemente lediglich als Energieaufhäufungen erscheinen. Die körperlichen Elemente sind daher Polymerisationsprodukte der Energieeinheiten. Und umgekehrt, die ungeheuren Energiemengen, die das Weltall durchfluten, die Energiestrahlung der Sonne, sie lassen sich zurückführen auf die Depolymerisation und Disgregation hochatomiger, radioaktiver Elemente (W. Nernst, l. c., S. 37 f.).

Gehen wir etwa von dem leichtesten chemischen Element, dem Wasserstoff, aus. Nach der modernen Elektronenlehre hat sein Kern eine positive Ladung, die ebenso groß ist wie diejenige eines negativen Elektrons, man sieht ihn daher als das Gegenstück zum negativen Elektron an und nennt ihn ein positives Elektron. „Die positiven Elektronen vermögen sich untereinander und mit negativen

[1]) Wenn einerseits die Polymerie zu den verbreitetsten Erscheinungen in der Molekularwelt gehört, so ist es andererseits auffallend, dass in den Lehr- und Handbüchern der allgemeinen oder theoretischen Chemie oft ihrer nur mit einigen wenigen Worten oder auch gar nicht Erwähnung geschieht.

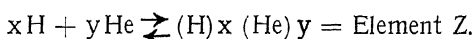
[2]) W. Nernst, Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung, S. 23 (1921).

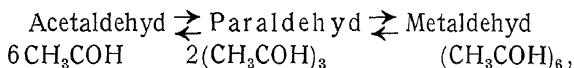
Elektronen zu einem neuen Kern zu polymerisieren; vier positive und zwei negative Elektronen bilden z. B. den doppelt positiv geladenen Kern des Heliumatoms, dessen Masse also nahezu viermal so groß ist als die des Wasserstoffatoms," 16 positive und 8 negative Elektronen polymerisieren sich theoretisch zu dem Sauerstoffatom, dessen Masse nahezu 16mal größer ist als die des Wasserstoffatoms usw.

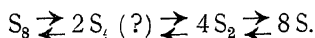
„,. . . Derartige Polymerisationen sind mit gewaltigen Energieänderungen verknüpft, die nach der (Einsteinschen) Gleichung $\Delta_m = \frac{\varepsilon}{c^2}$ Massenänderungen, allerdings, wie es scheint, von relativ nicht sehr hohem Grade bedingen" (W. Nernst[1])). Δ_m bedeutet hier den Massenverlust, ε die abgegebene Energie und c die Lichtgeschwindigkeit.

Chemische Elemente.

Die einzelnen chemischen Elemente sind demnach das Ergebnis von weitestgehenden Polymerisations- oder Assoziationsreaktionen, die sich in der Natur einst abgespielt haben, die bei dem gegenwärtigen Stand unserer Hilfsmittel praktisch nicht umkehrbar gemacht bzw. deren einzelne Etappen von uns nicht willkürlich herbeigeführt werden können. (Dagegen treten freiwillige Depolymerisationen bei den radioaktiven Elementen ein.) Wenn Wasserstoff, H = 1,008, und Helium, He = 4,00, die Bausteine für die übrigen Elemente liefern[2]), so sind letztere durch Polymerisation und Assoziation entstanden, etwa nach der Gleichung

$$xH + yHe \rightleftarrows (H)x\,(He)y = \text{Element } Z.$$

Bei den vorhin besprochenen Arten der Polymerie konnten wir bei der einen Art willkürlich die Zwischenstufen erzeugen und einzeln isolieren, z. B.:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Acetaldehyd} & \rightleftarrows & \text{Paraldehyd} & \rightleftarrows & \text{Metaldehyd} \\ 6\,CH_3COH & & 2(CH_3COH)_3 & & (CH_3COH)_6, \end{array}$$

in dem anderen Falle ließ sich die Depolymerisation der gegebenen Polymeren beliebig weit führen, wobei wir aber die möglichen Zwischenstufen einzeln nicht fixieren und isolieren können, z. B. Schwefel:

$$S_8 \rightleftarrows 2\,S_4\;(?) \rightleftarrows 4\,S_2 \rightleftarrows 8\,S.$$

Die Rückverwandlung in den Ausgangszustand S_8 vollzieht

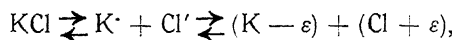
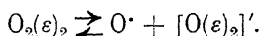
[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl., 197 (1921).

[2]) K. Fajans, Radioaktivität, 4. Aufl. (1922).

sich freiwillig und mit großer Geschwindigkeit. Eine stoffliche Verwandlung ist hierbei ausgeschlossen. Eine weitere Depolymerisation der einen gegebenen Elementenart in eine andere von niedrigerem Atomgewicht (etwa S (= 32) $\rightleftarrows$ 2 O (= 16)) können wir weder leicht, noch beliebig durchführen. Das Vorkommen von Isotopen auch unter den nicht radioaktiven Elementen, also etwa Kalium K (= 39,10) = xK_1 (39) + yK_2 (41), bzw. Chlor Cl = 35,46 = aCl_1 (35) + bCl_2 (37), beweist die Existenz von Gemischen bzw. Isomeren gleicher Polymerisationsgrade (bei einer Gleichheit der Kernladung). Die einzige Änderung, die wir vornehmen können, besteht darin, daß wir in diesen Isomerengemischen eine Änderung des Gleichgewichts zwischen $Cl_{(35)}$ und $Cl_{(37)}$, etwa durch Diffusion, hervorrufen, oder auch ein oder mehrere Elektronen ε abdissoziieren oder hinzutreten lassen, indem wir den Ionenzustand herbeiführen, z. B. Chlorkalium KCl = x$K_{(39)}Cl_{(35)}$ + y$K_{(39)} \cdot Cl_{(37)}$ + z$K_{(41)} \cdot Cl_{(35)}$ + o$K_{(41)} \cdot Cl_{(37)}$:

$$KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows (K - \varepsilon) + (Cl + \varepsilon),$$

oder

$$O_2(\varepsilon)_2 \rightleftarrows O^{\cdot} + [O(\varepsilon)_2]'.$$

Im Himmelsraum entstehen und vergehen Weltkörper. Es ist ebenso denkbar, daß nicht allein polymere radioaktive Elementarkörper zerfallen, sondern in gewissen Räumen des Weltalls auch Neubildungen von polymeren Elementen aus Elektronen und einfachen Elementen stattfinden, d. h. daß die besonderen physikalischen Umstände, welche in der irdischen Welt einst die chemischen Elemente durch Polymerisationsvorgänge entstehen ließen, auf anderen Weltkörpern noch heute fortbestehen und solche Polymerisationssynthesen freiwillig verlaufen lassen[1]).

Noch unlängst äußerte sich Arrhenius[2]) folgendermaßen: „Wenn ein Himmelskörper aus lauter Wasserstoff bestände und, wie die Sonne, jährlich 2 Grammkalorien pro Gramm seiner Masse verlöre, würde er damit während 87 Milliarden Jahren fortsetzen können, falls die ausgestrahlte Wärme kontinuierlich durch die Wärmeerzeugung zufolge der Kondensation von Wasserstoffatomen zu schwereren Atomen ersetzt werden würde ... Wir finden hier eine Wärmequelle, die genügen könnte, um die Wärmehaushaltung der Sonne und Sterne verständlich zu machen ... Da es Rutherford gelungen ist, durch

[1]) G. E. Hale, Chem. Zentralbl. **1922** III, 901.
[2]) Svante Arrhenius, Z. f. Elektroch. **28**, 407 (1923).

Zufuhr von Energie schwere Atome[1]), wie solche von Stickstoff, in leichtere zu zersetzen, so wird es wahrscheinlich einen Naturprozeß geben, wodurch leichte Atome wie Wasserstoffatome, zu schwereren zusammengeschlossen werden. Auf dem Wege von Wasserstoff zu schwereren Elementen bildet das Helium eine wichtige Etappe."

Und ähnlich sagt Lise Meitner[2]): „... Nimmt man nun an, daß unter gewissen Umständen eine Bildung von Helium aus Wasserstoff vor sich gehen kann, so wird dabei eine ganz außerordentlich große Energie erzeugt, und diese Energie würde ausreichen, um die Sonne mehrere Tausend Millionen Jahre in ihrem heutigen Strahlungszustand zu erhalten."

Salze.

Anorganische salzartige Verbindungen sind im allgemeinen durch hohe Schmelzpunkte und geringe Löslichkeiten in organischen Medien ausgezeichnet. Zur Deutung dieser Tatsachen läßt sich annehmen, daß hier hohe Polymeriegrade vorliegen, da ja in solch einem Falle zwecks Überführung der Verbindung in den molekulardispersen Zustand eine große Arbeit geleistet, also eine große Energiemenge zwecks Zerstörung des Kristallgitters und Lockerung der (elektrostatischen) Kräfte zugeführt werden muß. Die bahnbrechenden Arbeiten von M. v. Laue (1913 ff.), W. L. Bragg und W. H. Bragg (1913) haben die Raumgittertheorie der Kristalle auf eine neue experimentelle Basis gestellt. Ein Kochsalzkristall besteht hiernach nicht aus einzelnen Molekeln NaCl, sondern ist derart aufgebaut, daß in den Kochsalzwürfelecken abwechselnd ein Na-Atom und ein Cl-Atom sitzen, stereochemisch also in jedem Kochsalzkristall jedes einzelne Na-Atom symmetrisch von sechs Cl-Atomen und jedes Cl-Atom räumlich symmetrisch von sechs Na-Atomen umgeben ist. Debye und Scherrer (1918) wiesen nun nach, daß es sich hierbei nicht um neutrale Cl- und Na-Atome, sondern um Ionen handelt. P. Pfeiffer (Z. anorg. Ch. **92,** 376 (1915); **97,** 161 (1916); **112,** 81 (1920); s. a. Berl. Ber. **55,** 1762 (1922)) hat den Aufbau der Kristalle mit den Vorstellungen der Valenztheorie, insbesondere mit der Koordinationslehre Werners in Einklang gebracht und gezeigt, daß sich die Kristalle chemischer Verbindungen

[1]) Es sei darauf hingewiesen, daß unlängst G. L. Wendt und Cl. E. Irion (J. Amer. Chem. Soc. 44, 1887 (1922); s. Refer. Chem. Zentralbl. 1923 I, 26) dünne Wolframdrähte bei Temperaturen über 20000°, bzw. bei 30000 Volt zur Explosion gebracht und dabei reichliche Heliumbildung wahrgenommen haben.

[2]) Lise Meitner, Z. f. angewandte Chemie 36, 11 (1923).

sehr wohl den sog. „Molekülverbindungen" angliedern lassen. Hiernach erscheinen die letzteren, namentlich wenn sie sich aus gleichen Molekeln aufbauen (also polymer oder assoziiert sind), geradezu als Übergangsglieder zwischen den gewöhnlichen Verbindungen (Verbindungen erster Ordnung) im gasförmigen bzw. gelösten Zustand und den Kristallen chemischer Verbindungen.

Die strukturell und sterisch analogen Salze NaCl, KCl, KBr, KJ, allgemein MX, stellen also in ihrer Kristallform hochpolymere Systeme dar[1]; in den Kristallen (NaCl)n, (KCl)n, (KBr)n, (KJ)n haben wir demnach (nach Pfeiffer) die komplexen Radikale $[NaCl_6]$ und $[Na_6Cl]$, $[KCl_6]$ und $[K_6Cl]$, oder allgemein $[MX_6]$ und $[M_6X]$. Diese komplexen Radikale können aber als Komplexionen aufgefaßt werden, zwischen welchen elektrostatische Kräfte wirksam sind.

Die X-Strahlenanalyse hat nach G. Bartlett und J. Langmuir (Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 84 (1921)) auch für die Ammoniumhalogenide eine weitgehende Analogie der Kristallstruktur mit derjenigen der Alkalihalogenide bewiesen.

In derselben Weise lassen sich im Calcit, $(CaCO_3)n$, die komplexen Radikale $[Ca(CO_3)_6]$ und $[Ca_6CO_3]$, sowie in dem Kristall des sterisch analogen Natriumnitrats, $(NaNO_3)n$, die Radikale $[Na(NO_3)_6]$ und $[Na_6(NO_3)]$ annehmen.

Daß im geschmolzenen Zustande die hohe Polymerie (oder Komplexität) der Salzmolekeln nicht verschwunden ist, zeigen die Messungen der Oberflächenenergie (s. d.). Wird nun beim Lösungsvorgang die Komplexität der Kristallmolekeln dieser Salze ohne Zwischenstufenbildung sofort zerstört werden?

Es ist wohl denkbar, daß je nach der Natur des betreffenden Kristalles, sowie in Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels, der Konzentration und Temperatur die Gitterstruktur der Kristalle zum Teil auch in Lösungen weiterbestehen kann. Je geringer die dissoziierende Kraft (bzw. Dielektrizitätskonstante) des Lösungsmittels und je niedriger die Temperatur ist, um so weniger löslich wird der Salzkristall sein und um so eher wird seine Gitterstruktur erhalten bleiben.

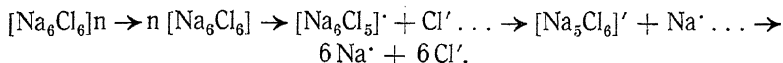
Es sei darauf hingewiesen, daß auch J. Ch. Ghosh (Z. physik. Ch. **98**, 211 (1921)) seine Theorie der Dissoziation starker Elektrolyte

---

[1]) Daß in einzelnen Fällen tatsächlich der Aufbau des Kristalls unter Polymerisation vor sich geht, haben K. Becker und W. Jancke (Z. physik. Ch. **99**, 273, 1921) durch röntgenspektroskopische Untersuchungen am Stearinsäurekristall nachweisen können, wo eine Molekel aus 3 $C_{18}H_{36}O_2$ besteht.

unter der Annahme einer Gitterstruktur in Lösungen abgeleitet hat, indem er die Ionen in Gitteranordnung elektrostatisch aufeinander wirken läßt. H. Beutler (Z. anorg. Ch. **120**, 24 (1922)) geht noch weiter, indem er auch in einer homogenen Flüssigkeit die Präformation eines Kristallgitters annimmt, die Löslichkeit der Kristalle und die Mischbarkeit oder Nichtmischbarkeit von Flüssigkeiten auf die Gitterpräformation zurückführt.

Die Aufspaltung des gelösten Kochsalzkristalls durch die Molekeln des guten Dielektrikums Wasser könnte dann stufenweise etwa folgendermaßen stattfinden:

$$[Na_6Cl_6]n \rightarrow n\,[Na_6Cl_6] \rightarrow [Na_6Cl_5]^{\cdot} + Cl' \ldots \rightarrow [Na_5Cl_6]' + Na^{\cdot} \ldots \rightarrow 6\,Na^{\cdot} + 6\,Cl'.$$

Es liegt daher nahe, namentlich in schlechten Ionisatoren (d. h. Medien mit geringer Dielektrizitätskonstante), das Fortbestehen dieser Komplex-(Kristall-)Molekeln auch in der Lösung bei größeren Kozentrationen experimentell nachweisen zu wollen. Die geringe Löslichkeit der Alkalimetallhalogenide und -nitrate in den Medien mit geringer Dielektrizitätskonstante bietet für die experimentelle Prüfung leider ein Hindernis; dagegen lassen sich die analogen Salze der alkylierten Ammoniumbasen osmotisch untersuchen und ergeben tatsächlich Polymeriegrade, die je nach dem Salz, der Konzentration und dem Medium teils geringere, teils sehr große Polymeriegrade x (bis zur scheinbaren Größe $x = \infty$) liefern. (Vgl. Chloroform, Chlorkohlenstoff, Benzol u. ä.)

Wie bei der polymeren elementaren Schwefelmolekel ist auch hier die Leichtigkeit der Erzeugung der Depolymerisationsstufen und ihre Rückverwandlung in die Ausgangsform charakteristisch; diese Labilität der Zwischenformen macht auch ihre Isolierung unmöglich.

5. Verhalten polymerer Verbindungen in der Lösung. Chemische Vorgänge beim Lösen.

„... Viele Versuche führten zu der im höchsten Grade zu beachtenden Erfahrung, daß auf den Molekularzustand gelöster Stoffe die Natur des Lösungsmittels vom allergrößten Einflusse ist" (W. Nernst[1]).

Schon Boerhave (1732) lehrte, daß Lösungsmittel und Gelöstes reziprok aufeinander wirken. Sollen wir uns nun den Lösungsvorgang als einen chemischen oder physikalischen Prozeß vorstellen?

---

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., 499 (1913).

Bekanntlich nahm Berthollet (1803) an, daß „alle bei einem Vorgange mit befindlichen Substanzen eine Wirksamkeit äußern", daher der Lösungsvorgang ein chemischer Prozeß sei, der durch die wechselseitige Affinität von Lösungsmittel und aufzulösendem Stoff bedingt werde, die Lösung also eine wahre chemische Verbindung darstelle, trotzdem sie nicht die bei zahlreichen Verbindungen auftretenden bestimmten Verhältnisse (Prout) zeigt[1]). Ebenfalls über ein Jahrhundert alt ist die gegenteilige Ansicht, welche durch Lavoisier, Fourcroy u. a. vertreten wird: Die Lösung ist eine einfache Verflüssigung eines festen Körpers in einen flüssigen, ohne daß eine Änderung des einen oder des anderen dieser Körper stattfindet, kurz, die Lösung ist ein physikalisches Gemisch, die Auflösung ein physikalischer Vorgang.

Das verflossene Jahrhundert der chemischen Forschung hat diese Streitfrage keineswegs einseitig, zugunsten der einen oder anderen Richtung, gelöst. Die Erfahrung hat gezeigt, daß beide Richtungen nur Grenzfälle darstellen, zwischen denen je nach der Natur des Solvens und des Gelösten, sowie nach den Versuchsbedingungen kontinuierliche Übergänge oder Abstufungen existieren; daß in Wirklichkeit bei jeder Auflösung gleichzeitig beide Vorgänge stattfinden; daß eine „ideale", physikalische Lösung am ehesten in äußerster Verdünnung, eine chemische dagegen nahezu immer bei großen Konzentrationen gefunden werden kann.

Fragen wir nach den Kennzeichen eines physikalischen und eines chemischen Vorganges, so können wir mit Arrhenius[2]) folgende kurze Definition geben: „Bei einem physikalischen Vorgang unterliegen die Molekeln der wirksamen Stoffe keiner Veränderung, bei einem chemischen Prozeß dagegen findet eine Änderung der molekularen Struktur statt."

Wollen wir nun die Möglichkeiten betrachten, welche beim Lösen eines Stoffes eintreten können, um daraus rückwärts auf die zu erwartenden physikalischen oder chemischen Vorgänge zu schließen. Der Stoff löst sich auf

1. ohne Änderung seiner Molekulargröße (physikalischer Vorgang),
2. unter Änderung seiner molekularen Struktur und Größe (chemischer Vorgang),

[1]) Vgl. P. Walden, Lösungstheorien, S. 46 ff. (Stuttgart 1910).
[2]) Arrhenius, Theories of Solutions, 11 (1912).

a) die Molekeln erleiden eine Isomerisation (Konfigurationsänderung),
b) die Molekulargröße verändert sich (Depolymerisation bzw. Polymerisation),
c) die chemische Zusammensetzung der gelösten Molekeln verändert sich (Solvatation),
d) die Molekeln werden in elektrisch geladene Komponenten gespalten (Ionendissoziation), die ihrerseits mit dem Solvens sich verbinden können (Ionensolvate),
e) die Molekeln werden in elektrisch neutrale Komponenten gespalten (Hydrolyse, Solvolyse), die Vorgänge unter a bis e sind meistenteils umkehrbar,
f) die gelösten Molekeln reagieren mit dem Solvens unter Bildung neuer stabiler Verbindungen.

Aus dieser Übersicht der theoretisch möglichen Vorgänge beim Lösen einer Verbindung ersehen wir die große Mannigfaltigkeit der Änderungen, die eine Molekel des aufzulösenden Stoffes erleiden kann. Zählen wir diese Änderungen den chemischen Vorgängen bei, so müssen wir sowohl die Molekülassoziationen oder Polymerisationen in der Lösung, als auch die Hydratations-(Solvatations-)Vorgänge, Hydrolysen (Solvolysen) und Ionendissoziationen als chemische Prozesse ansprechen.

Es tritt dann die Aufgabe an uns heran, diese unter 1 und 2 aufgeführten theoretisch möglichen Fälle, die entweder getrennt oder gemeinsam an ein und demselben Stoff vorkommen können, experimentell zu erfassen, d. h. qualitativ der Art nach, quantitativ dem Grade nach zu bestimmen.

Eine große Schar von Fragen eröffnet sich nun im Zusammenhange mit der Erledigung der obigen Aufgabe.

Wenn in ein und demselben Medium verschiedene Stoffe einzeln auf ihren Molekularzustand untersucht werden, wie äußert sich dann die chemische Natur der gelösten Stoffe auf die beobachteten Abweichungen vom normalen (theoretischen) Molekulargewicht?

Wenn umgekehrt ein und derselbe Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln molometrisch untersucht wird, welche chemischen und physikalischen Eigenschaften des Solvens beeinflussen dann die Größe des ermittelten Molekulargewichts?

Wie verschiebt sich die Molekulargröße der Elektrolyte mit der Veränderung der Temperatur und Verdünnung? Nach welchen

Gesetzen nimmt sie mit der Verdünnung ab?[1]) Welche Maximalwerte der Abweichungen vom einfachen Molekulargewicht lassen sich experimentell erreichen, z. B. welche Höchstwerte weist die Polymerisation der Salzmolekeln in Lösung auf gegenüber den theoretischen oder aus den Dampfdichten abgeleiteten Molekulargrößen?

Welche Rückschlüsse und Auswirkungen ergeben sich dann für die theoretische Formulierung der Molekulargröße von Salzmolekeln bzw. für die Valenzlehre?

Wenn die Polymerie sich als eine weitverbreitete und in den verschiedenartigsten Lösungsmitteln auftretende Zustandseigenschaft der Salz- und Säuremolekeln erweist, wie wirkt sie dann auf die Vorgangseigenschaften dieser Stoffe, z. B. auf die chemischen Umsetzungen, auf die Elektrolyse?

6. Polymerie gelöster Salzmolekeln.

Hittorfs Überführungszahlen als Erkennungsmittel der Polymerie. Autokomplexbildung und Stufendissoziation von Elektrolytmolekeln. Raoults kryoskopische Messungen an Salzen in nichtwässerigen Lösungen. Lothar Meyers und Svante Arrhenius' Annahmen von polymeren Salzmolekeln. Leitfähigkeitsanomalien und Polymerie. Neuere Untersuchungen in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen.

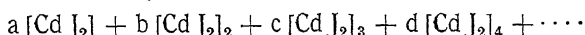
In der Entwicklungsgeschichte des Polymeriebegriffes und der Komplexsalzbildung gebührt Hittorf ein hervorragender Platz. Die Übertragung der Polymerie auf gelöste Elektrolytmolekeln bzw. die Analogisierung der gelösten und gasförmigen Stoffe wird erstmalig von ihm in der dritten seiner für die Elektrochemie bahnbrechenden Arbeiten über die Wanderung der Ionen vollführt. Jeder der folgenden knappen Sätze vom Jahre 1859 mutet uns heute eigenartig vertraut an: „... Ein großer Teil der Chemiker nimmt gegenwärtig in vielen elementaren und zusammengesetzten Gasen die Atome zu zwei und zwei vereinigt an; mit anderen Worten: er statuiert, was der älteren Schule als eine Absurdität erscheint, chemische Verbindungen zwischen gleichartigen Stoffen. Jedem, der sich genauer mit den Verhältnissen der Lösungen beschäftigt,

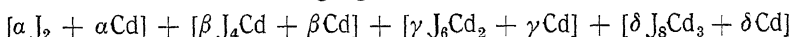
[1]) In besonderen Fällen kann ein monomolekularer Körper beim Lösen teilweise sich polymerisieren (s. S. 15 Glyoxal); das meri-Trimethylchinondiimoniumeisencyanid ist nach J. Perrins spektrometrischen Untersuchungen (Lieb. Ann. **381**, 360 (1911)) in fester und gelöster Form (depolymerisiert) in der α-Modifikation vorhanden, in konzentrierter Lösung bei 0° bis —15° geht es teilweise in die β-(polymere) Form über. Hantzsch (Lieb. Ann. **384**, 141 (1911) weist demgegenüber darauf hin, dass die Anomalie verschwinden würde, wenn man beim Lösen die Bildung eines chromoisomeren stärker absorbierenden Salzes annimmt.

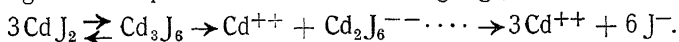
drängen sich die Analogien, welche zwischen den aufgelösten und gasförmigen Körpern bestehen, unwillkürlich auf. Obige Resultate zwingen mich in den konzentrierten Lösungen Doppelsalze anzunehmen, welche aus zwei Äquivalenten JCd bestehen und sich gegen den Strom wie die aus zwei verschiedenen Metallen konstituierten verhalten. Sie spalten sich während der Elektrolyse in (JCd + J) und Cd'' (Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 545 (1859)).

Etwa ein Vierteljahrhundert später vollzog R. Lenz einen weiteren Schritt. Hatte nämlich Hittorf, in vorsichtiger Weise sich an die Ergebnisse der Dampfdichtebestimmungen anlehnend, nur Doppelmolekeln in der Lösung angenommen, so erweiterte R. Lenz (Mém. de l'Acad. Sc., Petersburg, 1882, t. XXX, Nr. 9 S. 33) dies dahin, daß „. . . man in Lösungen nicht nur das Bestehen von Doppelmolekeln wird annehmen dürfen, sondern auch solche von höherer Komplikation, wobei aber die Zahl solcher hochkomplexen Molekeln immer geringer, die der einfacheren immer mehr vorwaltend wird, je mehr der Wassergehalt der Lösung wächst, bis zuletzt bei starkem Verdünnungsgrade die Komplexmolekeln nur noch in verschwindend geringer Anzahl vorhanden sind. Es wäre diese Auffassung analog derjenigen für die lebendige Kraft der einzelnen Gasmolekeln". Unter Bezugnahme auf Hittorfs und seine eigenen Versuche in starken Lösungen des Jodcadmiums in den Alkoholen formuliert Lenz eine Lösung dieses Salzes als aus folgenden Molekelgruppen bestehend:

Vor der Elektrolyse:

$$a\,[Cd\,J_2] + b\,[Cd\,J_2]_2 + c\,[Cd\,J_2]_3 + d\,[Cd\,J_2]_4 + \cdots$$

Nach dem Stromdurchgang:

$$[\alpha\,J_2 + \alpha Cd] + [\beta\,J_4Cd + \beta Cd] + [\gamma\,J_6Cd_2 + \gamma Cd] + [\delta\,J_8Cd_3 + \delta Cd]$$

Damit war im Prinzip die Existenz von polymeren Molekeln in Lösungen bzw. die Autokomplexbildung und Dissoziation unter Bildung von komplexen Metallanionen festgelegt, z. B.

$$3\,Cd\,J_2 \rightleftarrows Cd_3J_6 \rightarrow Cd^{++} + Cd_2J_6^{--} \cdots \rightarrow 3\,Cd^{++} + 6\,J^-.$$

Die Existenz solcher Autokomplexe und polymeren Molekeln im Dampfzustande war zu jener Zeit durch Dampfdichtebestimmungen an den Halogenverbindungen des Aluminiums bewiesen worden, hatten doch Deville und Troost (Compt. rend. 1857, **45**, 821; Ann. ch. phys. (3) **58**, 257 (1860)) bei 440° die Dampfdichte für Aluminiumchlorid = 9,35 (theor. Al_2Cl_6 = 9,20), Aluminiumbromid = 18,62 (theor. für Al_2Br_6 = 18,40), bzw. Aluminiumjodid = 27,0 gef. (theor. = 28,10 für Al_2J_6) ermittelt. Die gleiche Polymerisation

wiesen die beiden Gelehrten am Dampf des Ferrichlorids = Fe_2Cl_6 nach. Erschien es da nicht berechtigt, auch für die Halogenverbindungen vom Typus MX_2 verdoppelte und verdreifachte Molekeln in der Lösung anzunehmen, zumal schon seit Gay-Lussac (Ann. chim. phys. **67**, 435 (1839)) die Analogie zwischen Auflösung und Verdampfung geläufig war?

In ihren klassischen „Untersuchungen über die chemischen Affinitäten" (1867; Ostwalds Klass. Nr. 104) hatten Guldberg und Waage die Umstände betrachtet, welche die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflussen können, und es erscheint ihnen nicht unwahrscheinlich, „... daß die Molekeln eines Stoffes nicht frei in der Lösung, sondern zu größeren und kleineren Gruppen verteilt sind... Und variieren diese Gruppen mit der Temperatur? Ist jede dieser Gruppen in einer konzentrierten und verdünnten Lösung von gleicher Größe? Ist die Zahl dieser Gruppen während der ganzen chemischen Reaktion konstant? Dies sind Fragen, die noch zu lösen sind." Heute würden wir in diesen „Gruppen" assoziierte, polymerisierte und solvatisierte Molekeln erblicken und die gestellten Fragen dahin beantworten, daß ihre Zahl und der Grad der Assoziation tatsächlich von der Temperatur und Konzentration abhängig sind.

Tatsächlich erbrachten gerade die zu jener Zeit wiederbelebten Studien an den Lösungen eine Reihe von weiteren Hinweisen auf das Vorhandensein von Hydraten, Salzkomplexen u. ä. So ließen z. B. die Gefrierpunktsmessungen von F. Rüdorff (Pogg. Ann. **114**, 63 (1861) u. ff.) — s. a. de Coppet (Ann. chim. phys. (4) **25**, 502 (1872) u. ff.) und Guthrie (Phil. Mag. (4) **49**, 1 (1875); (5) **1**, 49 ff. (1876)) — auf das Vorhandensein von Salzhydraten und Doppelsalzen in wässerigen Lösungen schließen. Es war für eine Reihe von Stoffen das Verhältnis zwischen Temperaturerniedrigung Δt und zugesetzter Salzmenge m auf 100 Teile Wasser, also $\frac{\Delta t}{m}$, nicht konstant, sondern nahm mit zunehmendem m ab. Zu dieser Klasse von Stoffen gehörten Ammoniumnitrat, Natrium-, Barium-, Kalzium-, Strontium-, Blei- und Silbernitrat, Rhodanammonium, Na-Sulfat und -carbonat, sowie Essigsäure. (W. Ostwald war wohl der erste, welcher hieraus schloß, daß möglicherweise in konzentrierteren Lösungen polymere Molekeln, etwa $(NH_4NO_3)_2$, vorhanden sind, welche bei weiterem Wasserzusatz progressiv zerfallen[1]); vgl. Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 1,

[1]) Vgl. nachher S. 29, L. Meyer und Arrhenius.

S. 413 (1885)). — Andererseits ergaben die Diffusionsversuche von Graham (1851) und Long (1879), daß Salze mit kleinerem Molekularvolumen $\frac{M}{d}$, z. B. Lithiumsalze, anstatt schneller langsamer diffundieren, als die Kaliumsalze mit größerem Molekularvolumen, — demnach lag die Annahme einer vorherigen erheblichen Vergrößerung des einfachen Molekulargewichts M zu $(M)_x$ und einer Komplexbildung nahe. Alsdann fiel es auf, daß die schneller diffundierenden Salze bei der Auflösung eine größere Wärmemenge verbrauchen als die langsamer diffundierenden, also gleichsam einer weitergehenden Aufspaltung der Komplexmolekeln unterliegen, daher eine größere molekulare Abbauarbeit erheischen.

Neues experimentelles Material erbrachten die groß angelegten kryoskopischen Untersuchungen an wässerigen und nichtwässerigen Lösungen, welche wir F. M. Raoult verdanken (C. rend. **95**, 1032 (1882); Ann. chim. phys. (6) **2** (1884); **4** (1885)). Während beispielshalber in wässerigen Lösungen Magnesiumsuccinat und -malat die Molekulardepression = 19—20 aufwiesen, ergab Magnesiumcitrat nur 10,0; während alle Alkalisalze die normale Depression = 37 besaßen, zeigte Natriummetaphosphat $NaPO_3$ nur 17,2 und Brechweinstein $KSbC_4H_4O_7$ 18,4. Um zum normalen Wert zu gelangen, müßte in beiden Salzreihen das Molekulargewicht verdoppelt werden. Zu niedrige Depressionen lieferten auch Phenol, Pyrogallol und Anilin. Noch häufiger trat die Polymerie in den nichtwässerigen Lösungen entgegen. In den Eisessiglösungen ergab sich die normale Gefrierpunktdepression K = 39, wogegen Salzsäure HCl, Schwefelsäure H_2SO_4 und Magnesiumazetat $Mg(CH_3COO)_2$ nur den halben Wert K = 17,2—18,6 aufwiesen. In Ameisensäurelösungen, bei normaler Depressionskonstante K = 38, zeigte Magnesiumformiat $Mg(HCOO)_2$ nur ein Drittel K = 13,9. In Benzol, Nitrobenzol und Äthylenbromid als Lösungsmitteln betrug für die Alkohole, Phenol- und Monocarbonsäuren die Gefrierpunktsdepression nur die Hälfte der normalen Werte. Für alle diese Ausnahmen nimmt Raoult ein Multiplum der normalen Molekularformel an, d. h. setzt in den Lösungen die Existenz von polymeren Molekeln voraus. Hierbei ist noch ein anderer Umstand in die Augen fallend, nämlich: die Polymerie (Komplexbildung) tritt am häufigsten in den nichtwässerigen Lösungsmitteln auf und der Grad x der Polymerie beträgt gewöhnlich x = 2—3; anders ausgedrückt: die Aufspaltung der an sich polymeren Molekeln vollzieht sich am leichtesten in wässerigen Lösungen, während die nichtwässerigen Medien die

polymeren Molekeln nur teilweise oder gar nicht aufzuspalten vermögen.

M. Planck (Z. physik. Ch. 1, 580 f. (1887)) schließt sich bei der Ableitung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung $T_k = \frac{0{,}0197\, T^2 \cdot i}{w}$ der Auffassung Raoults von den Doppelmolekeln in der Lösung an. Wird als normale Molekülgröße diejenige angenommen, wo $i = 1$ ist, dann ist für $i > 1$ eine Spaltung der normalen Molekeln in zwei, für $i < 1$ ein Zusammentritt etwa zu Doppelmolekeln angezeigt. Mit Bezug auf die verschiedenen Lösungsmittel folgert nun Planck: „In den verdünnten Lösungen in Essigsäure, Ameisensäure, Benzol und Nitrobenzol existieren die Moleküle der meisten gelösten Stoffe in ihrer normalen Größe ($i = 1$), nur für gewisse Stoffe (vgl. Raoult) wird $i = \frac{1}{2}$, d. h. es existieren in der Lösung Doppelmoleküle." Wichtig und leider nicht immer beachtet ist noch der folgende Hinweis Plancks: „In allen Fällen aber, wo i nicht genau eine ganze Zahl oder das Reziproke einer ganzen Zahl ist, muß man eine unvollständige Zersetzung resp. Verbindung der Moleküle in der Lösung annehmen. Vielleicht rührt übrigens auch in manchen Fällen die gefundene Abweichung von dem Umstande her, daß die beobachtete Lösung nicht hinreichend verdünnt war, um die Anwendung der theoretischen Gleichung zu rechtfertigen. Diese Bedingung mit der anderen, daß sich beim Gefrieren das Lösungsmittel in reinem Zustand aus der Lösung abscheidet, bildet die Hauptgrundlage der ganzen Ableitung."

Die Annahme von Molekularkomplexen, polymeren Molekeln u. a. in Lösung war um das Jahr 1880 schon weit verbreitet. So findet sich im Fehlingschen Handwörterbuch folgendes: „Es ist überhaupt durch nichts bewiesen, daß in der Lösung die kleinsten denkbaren Molekeln im isolierten Zustande bestehen. Es sind im Gegenteil Anhaltspunkte vorhanden, die zu dem Schlusse führen, daß auch in der Lösung noch größere inniger verbundene Komplexe der Molekeln bzw. Molekularverbindungen existieren, so daß die in der Lösung sich einheitlich bewegende geringste Menge einer Molekularverbindung stets ein Vielfaches der durch die Formel ausgedrückten geringsten chemisch denkbaren Menge derselben darstellt." Es darf uns daher nicht wundernehmen, wenn wir in dem klassischen Werke von L. Meyer, „Die modernen Theorien der Chemie" (1884), die Ansicht von der Existenz polymerer Salzmolekeln in der Lösung als eine durchaus zeitgemäße und wissenschaftlich begründete finden.

So heißt es hinsichtlich der verschieden großen Lösungswärme für KCl und NaCl: „... und zwar deutet die größere Lösungswärme auf weitergehende Zerteilung, so daß, wenn z. B. sie beim Chlorkalium bis auf Teilchen von der Zusammensetzung n(KCl), beim Chlornatrium bis auf m(NaCl) geht, m vielleicht erheblich größer als n ist. Daß aber keines dieser Salze wirklich bis auf die durch die Formeln dargestellten Molekeln geteilt werde, ist schon darum wahrscheinlich, weil fast ausnahmslos die Salze unvergleichlich viel langsamer diffundieren als die Säuren, durch deren Neutralisation sie entstehen, was sich am einfachsten durch die Annahme einer Zusammenlagerung mehrerer Molekeln zu einer einzigen erklären läßt" (S. 323). Und wenn von der Wärmetönung beim Verdünnen konzentrierter Lösung gesprochen wird, heißt es: „Dieses nachträgliche Verschwinden von Wärme kann wohl kaum anders gedeutet werden als durch die Annahme, daß *beim Auflösen zuerst noch größere Gruppen von Molekeln ihren Zusammenhang bewahren, bei größerer Verdünnung der Lösung aber auch dieser durch die Wirkung des Lösungsmittels aufgehoben und dabei Wärme verbraucht werde*" (Kursiv von L. Meyer) (S. 328).

Unabhängig hiervon hat *Svante Arrhenius* (1883), von *Hittorfs* Ansichten über die Kadmiumsalze ausgehend, in seiner Doktordissertation die *Komplexität bei allen Salzlösungen* angenommen, obgleich sie bei einigen weniger ausgeprägt ist als bei anderen. Wir setzen einige charakteristische Thesen dieser denkwürdigen Arbeit hierher:[1])

„Die wässerigen Lösungen aller Elektrolyte enthalten den gelösten Elektrolyten mindestens teilweise in Form molekularer Komplexe" (These 11).

„Die Komplexität einer Salzlösung ist um so größer, je leichter die Bestandteile des Salzes mit der Säure der Base Doppelverbindungen bilden" (These 10).

„Verdünnt man die Lösung eines Normalsalzes, so nähert sich die Komplexität asymptotisch einer unteren Grenze" (These 12). Aus allem folgt, daß

„die Komplexität der Ionen mit der Konzentration wächst, und daß die Leitfähigkeit z. T. aus diesem Grunde nicht proportional der Konzentration der Lösungen ansteigt".

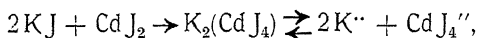
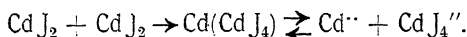
[1]) Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte. *Ostwalds* Klassiker Nr. 100, S. 53—57.

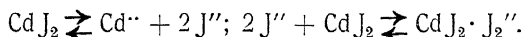
Und als im Jahre 1888 die Prüfung der elektrolytischen Dissoziationstheorie von allen Seiten einsetzte, nahm Arrhenius[1]) auf Grund des Ganges der Quotienten $\frac{i_{beob.}}{i_{ber.}}$ bei den verschiedenen Stoffen an, daß einerseits CdJ_2 und die Sulfate von Cd, Cu, Zn und Mg in konzentrierteren Lösungen eine Anzahl Doppelmolekeln bilden (vgl. a. Wershoven, Z. physik. Ch. **5**, 521 (1890)), andererseits die Chloride der zweiwertigen Metalle (z. B. Ca, Sr, Mg), auch LiCl eine Anziehung auf die Molekeln des Lösungsmittels (Hydratbildung) ausüben könnten.

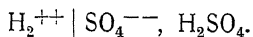
Es kann nun noch die Frage aufgeworfen werden, wie denn die Komplexionen, etwa CdJ_4'', sich bilden? Die Antwort kann in zweierlei Weise erfolgen. Wir können die Komplexmolekeln[2]) im Sinne der „Doppelsalzbildung" entstehen lassen:

$$2KJ + CdJ_2 \rightarrow K_2(CdJ_4) \rightleftarrows 2K^{\cdot\cdot} + CdJ_4'',$$

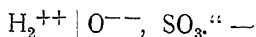
alsdann analog:

$$CdJ_2 + CdJ_2 \rightarrow Cd(CdJ_4) \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + CdJ_4''.$$

Andererseits kann man die Anschauung vertreten, welche Lothar Meyer[3]) zuerst ausgesprochen hat, daß die Anionen unter Umständen auch neutrale Molekeln mit sich führen können bzw. an sich fesseln, daß dies die Salzmolekeln selbst oder Molekeln des Lösungsmittels sind. Im Falle des Kadmiumjodids wären es die Jodionen, die mit undissoziierten Molekeln von CdJ_2 sich assoziieren und gemeinsam wandern:

$$CdJ_2 \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + 2J''; \; 2J'' + CdJ_2 \rightleftarrows CdJ_2 \cdot J_2''.$$

L. Meyer (l. c.) diskutiert diese Möglichkeit des „Mitführens" des Neutralteils auch für andere Elektrolyte, indem er in ihr einen häufiger vorkommenden Fall voraussetzt. So z. B. betrachtet er die Dissoziation der Schwefelsäure, H_2SO_4, in verschieden konzentrierten Lösungen auf Grund der Überführungszahlen, — diese sind in konzentrierterer Lösung 2—3mal so groß als in verdünnter: „Es liegt nahe anzunehmen, daß in jener ein Äquivalent elektrolysiert, ein anderes nur mitgeführt werde:

$$H_2^{++} \mid SO_4^{--}, \; H_2SO_4.$$

[1]) Arrhenius, Z. physik. Ch. **2**, 497 (1888).
[2]) Vgl. Grotrian, Wied. Ann. **18**, 177 (1883).
[3]) L. Meyer, Theor. d. mod. Chemie, 5. Aufl., 591 (1884).

Verfolgt man diesen Gesichtspunkt weiter, so erscheint es fraglich, ob die Gruppe SO_4^{--} das wirkliche Anion sei, oder nicht vielmehr diese Rolle einzig dem elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffatome zukomme, von welchem das Radikal SO_3 nur mitgeführt werde:

$$H_2^{++} \mid O^{--}, SO_3.\text{“} —$$

Wie man auch heute diese Deutungsversuche beurteilen möge, in der Beziehung hat L. Meyer recht gehabt, als er (1884) sagte: „Immerhin wird man die Möglichkeit im Auge behalten müssen, daß wenigstens in vielen Fällen die Ionen aus einem aktiven, Elektrizität übertragenden und einem indifferenten, nur mitgeführten Teile oder Paarlinge bestehen können“ (Sperrdruck von L. Meyer).

Leitfähigkeitsanomalien und polymere Molekeln.

Bei den Leitfähigkeitsmessungen der Thalliumsalze, z. B von TlCl, war Kohlrausch (Berl. Ber. 1902, 581) auf Anomalien gestoßen, die ihn zur Annahme einer Komplexionenbildung, ähnlich wie bei den Kadmiumsalzen, veranlaßten: mit der Verdünnung zeigte das Salz einen von den Alkalichloriden abweichenden Gang des Leitvermögens. Auch beim Studium der Löslichkeit und Leitfähigkeit wässeriger Magnesiumoxalatlösungen hatte F. Kohlrausch (Z. physik. Ch. **44**, 243 (1903); s. a. Kohlrausch und F. Mylius, Berl. Ber. 1904, 1223) die ungewöhnlich große Trägheit bei der Einstellung des Sättigungsgleichgewichts, den unerwartet kleinen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit verdünnter Lösungen und die beispiellos große Steilheit der λ-V-Kurve beobachtet. Als Ursache wird eine „mit steigender Konzentration wachsende Bildung komplexer Moleküle“ angenommen, „. . . die Lösung würde sich hiernach den kolloidalen Lösungen nähern“ (l. c. 1226), — eine ähnliche Tendenz zur Polymerisation kann auch bei den Oxalaten anderer zweiwertiger Metalle vorausgesetzt werden.

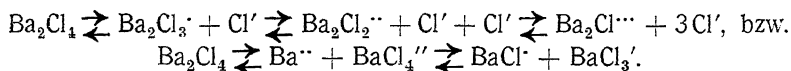
Doch auch die Ostwaldsche Dissoziationskonstante bzw. das Massenwirkungsgesetz hat wiederholt zur Annahme von polymeren oder Komplexmolekeln in der Lösung geführt.

F. Barmwater (Z. physik. Ch. **28**, 115 (1899)) gelangt auf Grund seiner Theorie vom osmotischen Druck (derselbe ist ein Maß der Attraktion zwischen Salz und Wasser beim Zusammentreffen in den Poren der halbdurchlässigen Membran) zu der Annahme, daß die Halbelektrolyte, d. h. die organischen Säuren, für welche gerade Ostwalds Verdünnungsgesetz gilt, „aus einer Art Doppelmolekülen

bestehen, die durch Lösung in Wasser teilweise gewöhnliche Dissoziation in Einzelmoleküle erleiden; und diese Einzelmoleküle — und nur diese — erleiden wieder eine teilweise oder — zufolge der starken Verdünnung — vollständige elektrolytische Dissoziation in die zwei Arten Ionen". Der Grad dieser allgemeinen Dissoziation ist nach dem Guldberg-Waageschen Gesetz bestimmt durch $\frac{x^2}{(1-x)v}$ = konst., während die Gleichung für die eigentlichen Elektrolyte $k = \frac{1-x}{\sqrt[3]{\frac{x}{v}}}$ lautet. Einen Schritt weiter geht Bousfield.

Um die empirische Van't Hoffsche Gleichung für die Dissoziationskonstante der Salze $K = \frac{c_i^3}{c_s^2}$ zu deuten, macht Bousfield (Z. physik. Ch. **53**, 266 (1905)) die Annahme, daß das Salz, z. B. KCl, als molekulares Aggregat, etwa $(KCl)_3$, existiert, welches in Form von Ionenaggregaten, etwa K_4 und Cl_4, dissoziiert, wobei Salz- und Ionenaggregate mit Wasser verbunden sind. Er nimmt an, daß „alle Stoffe in Wirklichkeit als Molekularaggregate in Lösung existieren können". Für Chlorkalium hatte auch R. Löwenherz (Z. physik. Ch. **13**, 467 (1894)) Komplexe, und zwar K_2Cl_2, angenommen.

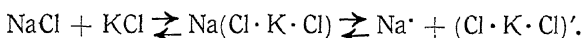
Ebenfalls im Zusammenhang mit der Dissoziationsisotherme hatte auch C. Drucker (Z. phys. Ch. **38**, 602 (1902)) die polyvalenten Elektrolyte vom Typus A_2B (z. B. $BaCl_2$) als polymer angenommen, z. B. Ba_2Cl_4, und alsdann diese komplexen Molekeln stufenweise dissoziieren lassen:

$$Ba_2Cl_4 \rightleftarrows Ba_2Cl_3^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows Ba_2Cl_2^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl' \rightleftarrows Ba_2Cl^{\cdot\cdot\cdot} + 3Cl', \text{ bzw.}$$
$$Ba_2Cl_4 \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + BaCl_4'' \rightleftarrows BaCl^{\cdot} + BaCl_3'.$$

Daß bei den ternären Elektrolyten Stufendissoziation und Komplexbildung weit verbreitet sind und schon in Verdünnungen unterhalb 0,1 Mol/Lit. auftreten, wiesen allgemein Mc Bain (Z. f. Elektroch. **11**, 215 (1905)) und insbesondere Drucker (ib. **11**, 211 (1905), **18**, 237 (1912) und **19**, 798 (1913), **28**, 463 (1922)) durch Überführungs-, kryoskopische, EMK-Messungen, nach. Noch unlängst konnte A. Günther-Schulze (Z. f. Elektroch. **28**, 387 (1922)) mit Hilfe der Einwanderung in Permutit zeigen, daß in wässerigen Lösungen bei höheren Konzentrationen die komplexen Kationen $Cu_2R_3^{\cdot}$, $Ni_2R_3^{\cdot}$, $Mg_2R_3^{\cdot}$ vorhanden sind, wobei die Komplexbildung und Hydratation um so mehr

abnehmen, je größer bei konstanter Ladung (Wertigkeit) der Kationenradius ϱ ist:

	Ba	Sr	Ca	Mg	Cd	Zn	Mn	Co	Ni	Cu	
$S \times 10^8 =$	2,15	1,95	1,70	1,42	1,60	1,32	1,47	(1,4)	(1,4)	(1,4)	cm (n. Bragg).

Aus dem Studium der Gleichgewichte von gemischten Salzlösungen und flüssigen Amalgamen zog G. McPh. Smith (J. Am. Chem. J. **35**, 39 (1913)) den Schluß, daß in wässerigen Lösungen von NaCl und KCl eine Assoziation beider und nachherige Komplexionenbildung stattfindet:

$$NaCl + KCl \rightleftarrows Na(Cl \cdot K \cdot Cl) \rightleftarrows Na^{\cdot} + (Cl \cdot K \cdot Cl)'.$$

Auch H. E. Armstrong und E. Wheeler (Chem. News **103**, 133 (1911)) nehmen für die Alkalihalogenide die Bildung komplexer Molekeln an, die in der Lösung nur zum Teil dissoziiert sind und als Ausdruck eines ungesättigten Zustandes aufgefaßt werden können; außerdem leiten die Autoren für diese Salze eine geringere Hydratationszahl ab als für die Säuren HX.

In neuerer Zeit hat Lenard (Ber. d. Heidelb. Akad. 1914, Ann. d. Phys. **47**, 1915) die Theorie von den Komplexen in der Lösung weitgehend ausgebaut, indem er teils das Vorhandensein von komplexen Molekeln, teils die Bildung von geladenen Komplexen annimmt. Er bringt die Erniedrigung der Dampfspannung mit dem Vorhandensein der in der Oberfläche befindlichen, schwerer verdampfbaren komplexen Molekeln in Beziehung und sucht die Undurchlässigkeit der Poren der semipermeablen Membranen für gelöste Salzmolekeln durch deren Komplexheit zu erklären.

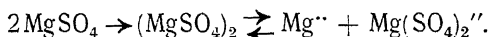
Kryoskopische und ebullioskopische Anomalien; Polymerie, Autokomplexbildung.

Es war W. Biltz (Z. physik. Ch. **40**, 185 (1902)), welcher auf Grund seiner Präzisionsmessungen der Gefrierpunkte wässeriger Salzlösungen für Zinkhaloide — ähnlich wie dies für Kadmiumhaloide längst bekannt ist — die Neigung zur „Polymerisation" fand, noch mehr war die letztere beim Aluminiumbromid ausgeprägt (für $AlBr_3$ ist $M_{ber} = 266,98$; gefunden wurde $M = 460,5$), so daß hier in wässerigen Lösungen (neben Hydrolysen und Ionenspaltung) noch polymere Molekeln, mindestens Al_2Br_6, vorhanden sind. In diesem Anlaß prägt Biltz den Begriff der „Autokomplexbildung". Das anomale Verhalten der Salze nimmt in der Reihenfolge ab

für Kationen: $Li^{\cdot} > Na^{\cdot} > NH_4^{\cdot} > K^{\cdot} > Rb^{\cdot} > Cs^{\cdot}$,
für Anionen: $J' > Br' > Cl' > NO'_3$ (ev. ClO_3' und ClO_4').

Die Abweichungen sind im allgemeinen um so größer, je größer die Neigung der betreffenden Ionen zur Hydratation und Komplexbildung ist. Da die Aluminiumhalogenide auch im Dampfzustande in Komplexform vorkommen, so „... besteht zweifellos bei denselben eine Tendenz zur Polymerisation[1]). Hiernach könnte man auch für den geschmolzenen Zustand auf Polymerisation der Aluminiumhalogenide schließen und ferner eine entsprechende Atomanhäufung im festen Zustande wahrscheinlich machen" (W. Biltz, Z. anorg. Ch. **121**, 264 (1922)). Da Aluminiumbromid in geschmolzenem Zustande ein schlechter Stromleiter ist (Kablukoff), so wird seine Formel $[Al_2Br_6]$ sein, in konzentrierter Lösung hingegen ist es ein guter Elektrolyt, der stufenweise dissoziieren wird $[Al_2Br_6] \rightarrow [AlBr_6]''' + Al^{\cdots} \cdots \rightarrow 2\,Al^{\cdots} + 6\,Br'$; gleichzeitig kann eine Hydratation des $Al^{\cdots}$-Ions eintreten.

Um die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz in wässeriger Lösung zu beheben, hat J. B. Goebel (Z. physik. Ch. **78**, 244 (1911); **81**, 298 (1911)) die kryoskopischen Daten mit Erfolg verwenden können, indem er für die organischen Säuren doppelte (Zitronen-, Oxal- und Weinsäure) bzw. dreifache Molekeln (Essigsäure = $(CH_3CO)_3$) annahm; in derselben Weise führten Natrium- und Kaliumsulfat zu Doppelmolekeln $(K_2SO_4)_2$ und $(Na_2SO_4)_2$, ebenso Zink- und Mg-Sulfat, welche demnach Komplexionen geben:

$$2\,MgSO_4 \rightarrow (MgSO_4)_2 \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + Mg(SO_4)_2''.$$

Auch die starken binären Salze, z. B. Kaliumnitrat und Kaliumchlorid, ergaben sich hiernach als polymerisiert. Goebel schließt hieraus, daß von den Salzen am stärksten polymerisiert sind die Sulfate, weniger stark die Nitrate, am schwächsten die Chloride, und zwar die Kaliumsalze in allen Fällen weit stärker als die Natriumsalze, die schwächeren Elektrolyte erheblicher als die starken.

Die Dissoziationskonstante Ostwalds bzw. ihr Gang an der Hand von genauen Gefrierpunktsmessungen veranlaßt W. A. Roth (Z. physik. Ch. **79**, 599 (1912)), gerade für die Alkalichloride KCl, NaCl, CsCl, sowie für das Nitrat $NaNO_3$ keine Neigung zur Bildung von Doppelmolekeln in der Lösung anzunehmen, hingegen wohl für

[1]) D. Mendelejeff (Grundlagen der Chemie, 6. Aufl., S. 488 (1895)) faßt seine Ansicht dahin zusammen, „daß die molekulare Zusammensetzung der Verbindungen des Aluminiums in der einfachsten Form AlX_3 ist, sich aber polymerisieren und Al_2X_6 oder allgemein Al_nX_{3n} geben kann".

$CsNO_3$, KNO_3, $AgNO_3$ sowie für die Jodate KJO_3, $NaJO_3$ u. ä., welche also gelöst in polymeren Molekeln vorkommen können. Insbesondere haben die nichtwässerigen Lösungen zahlreiche Fälle solcher Anomalien, die durch Polymerie zu deuten sind, ergeben. Die Meistzahl dieser Lösungsmittel hat eine erheblich geringere Dissoziationskraft als das Wasser, es erhält sich daher der ursprüngliche Zustand der Salzmolekeln in ihnen relativ bis in hohe Verdünnungen hinauf, da die Ionenspaltung nur geringe Beträge aufweist und das Bild nicht stört. Wenn in wässerigen Lösungen die Gebiete anomaler Molekulargrößen meist bei großen Konzentrationen liegen, so verschieben sie sich in den nichtwässerigen Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante auf hohe Verdünnungsniveaus, für welche die osmotische Theorie eine größere Gültigkeit gewährleistet. Insbesondere sind es die Untersuchungen von A. Hantzsch, W. E. S. Turner und Mitarbeitern, sowie P. Walden, welche durch ausführliche Untersuchungen zahlreicher Elektrolyte in verschiedenartigen Lösungsmitteln neues Tatsachenmaterial beigebracht haben.

Neben der Erscheinung der Polymerisation und Autokomplexbildung, d. h. der Assoziation gleichartiger Molekeln, spielt sich in den Lösungen noch eine Assoziation ungleichartiger (heterogener) Molekeln ab, indem die Molekeln des Solvens mit den Molekeln des Gelösten sich vereinigen.

Bildung von Assoziations-(Molekül-)Verbindungen; Studium der Gleichgewichtszustände in Lösungen.

I. Stoff $A +$ Lösungsmittel $S \rightleftarrows (A \cdot S)$: Solvatbildung. Das Lösungsmittel kann mit dem gelösten Stoff sich assoziieren, zusammenlagern und mehr oder weniger stabile (nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte) „Molekülverbindungen" bilden. Im Falle solcher „Solvatbildung" wird die Masse des Lösungsmittels um einen gewissen Betrag sich vermindern, die Lösung daher eine Konzentrationsvermehrung erfahren, infolgedessen wird das gefundene Molekulargewicht kleiner als das theoretische erscheinen und eine Dissoziation vortäuschen. Je größer die Konzentration des gelösten Salzes wird, um so mehr steigert sich der Einfluß dieser durch chemische Bindung entzogenen Menge des Lösungsmittels. Im Schlußeffekt werden wir eine mit der Konzentration sich verstärkende Abnahme des Molekulargewichts bzw. eine Zunahme der osmotischen Konstante und eine scheinbare Steigerung der Dissoziation erhalten. Da eine Temperaturerhöhung die Solvatbildung verringern wird, falls diese

ein exothermischer Vorgang ist, so wird die Zahl und Größe der erwähnten Anomalien z. B. in Wasser bei 100° geringer sein als bei 0°. Für wässerige Lösungen liegen zahlreiche Beispiele für das Fallen der Molekulargröße mit steigender Konzentration vor, und zwar sind es gerade die hygroskopischen Salze, welche hierbei in Frage kommen: LiCl, LiBr, LiJ, $LiNO_3$; $MgCl_2$, $CaCl_2$; $CuCl_2$, $CuBr_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$ u. a. Bereits Arrhenius (Z. physik. Ch. **2**, 491 (1888)) wies auf diese kryoskopischen Anomalien hin; H. C. Jones (Amer. Chem. J. **23**, 89 u. 512 (1900 und ff. Jahrg.)) begründete auf denselben seine Hydrattheorie. W. Biltz (Z. physik. Ch. **40**, 185 (1902)) erbrachte neue Beispiele und lieferte eine sorgfältige Untersuchung derselben nach der Dampfdruck- und kryoskopischen Methode, sowie eine erschöpfende theoretische Betrachtung über diese Hydratbildung.

II. Stoff A + Stoff B im Lösungsmittel S $\rightleftarrows$ (A·B): Komplexbildung. Einen anderen Fall stellt die Lösung eines Stoffes A in einem indifferenten Lösungsmittel dar, wenn man zu derselben gewisse Mengen eines zweiten Stoffes B gibt, wobei der Stoff B sich mit dem Stoff A verbinden kann. In dem Maße, wie B sich an A addiert,

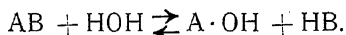
Lösungsmittel	Es tritt in Reaktion: Stoff A	mit Stoff B	
Wasser	KCl	$CdCl_2$ bzw. $BaCl_2$	W. Kistjakowski, Z. physik. Ch. **6**, 108 (1890).
	$(NH_4)_2SO_4$	$FeSO_4$ bzw. $MgSO_4$ und $ZnSO_4$	
	KNO_3 bzw. $NaNO_3$	$Pb(NO_3)_2$ bzw. $Sr(NO_3)_2$	M. Le Blanc und A. A. Noyes, Z. phys. Ch. **6**, 385 (1890).
	HCl	$HgCl_2$	
	KCl bzw. NaCl	$HgCl_2$	
	KCN	AgCN	
	KJ	J_2	
	KJ	SO_2	Walden u. Centnerszwer, ib. **42**, 456 (1903).
Eisessig	Schwefelsäure H_2SO_4	Wasser H_2O	H. C. Jones, ib. **13**, 419 (1894).
Äthylenbromid	Dimethylpyron	J_2	Hantzsch u. Denstorff, Lieb. Ann. **349**, 32 (1906).
p-Xylol	Pyridin; Alkohol; Methylalkohol; Aceton; CH_3COOH; Äther; CS_2; $C_6H_5NO_2$	J_2	P. Waentig, Z. phys. Ch. **68**, 542 (1910).

wird seine osmotische Wirkung ausgelöscht und z. B. die Gefrierpunktsdepression verringert, — auf die Gesamtzahl der (frei gedachten) Molekeln berechnet, wird daher das gefundene Molekulargewicht abnorm vergrößert erscheinen. Vorausgesetzt ist hierbei, daß die Gefrierpunktskonstante (bzw. Siedekonstante) des Lösungsmittels durch die gering zu bemessende Menge des Stoffes A nicht wesentlich verändert wird, und daß die Depressionen, welche der Stoff B hervorruft, noch erheblich genug sind, um Rückschlüsse auf eingetretene Bindungen zu gestatten. Bewirkt der Stoff A etwa eine Gefrierpunktsdepression t_1, der Stoff B für sich eine Depression t_2, so müssen beide zusammen bei derselben Konzentration den Gefrierpunkt um $t_1 + t_2$ erniedrigen, falls keine chemische Wechselwirkung zwischen A und B stattfindet: Der an dem Gemisch beobachtete Schmelzpunkt t muß praktisch gleich sein $t_1 + t_2$. Im Falle der Wechselwirkung zwischen A und B ist $t < (t_1 + t_2)$, bei vollständiger Bindung von B wird $t = t_1$, falls Dissoziations- und Polymerisationsverhältnisse der neugebildeten Komplexe nicht modifizierend wirken.

Als Beispiele für diese Assoziationsreaktionen seien nur die in vorstehender Tabelle genannt, welche zur Bildung von Komplexverbindungen führen.

Die Umkehrung des Falles II führt zur Solvolyse.

III. Stoff AB im Lösungsmittel $S \rightleftarrows A + B$: Solvolyse. Das Lösungsmittel S bewirkt hier die Spaltung der Komplexverbindung AB in ihre Komponenten A (etwa als basischer Rest) und B (Säure). Tritt gleichzeitig das Lösungsmittel, z. B. Wasser, H_2O, mit seinen Ionen $H^{\cdot}$ und OH' in Mitwirkung, so haben wir eine hydrolytische Spaltung:

$$AB + HOH \rightleftarrows A \cdot OH + HB.$$

In nichtwässerigen (hydroxylfreien) Lösungsmitteln ist im allgemeinen nur der erste Fall denkbar, in wässerigen dagegen der zweite Fall verbreitet.

Der Nachweis und die Messung der Solvolyse und Hydrolyse mit Hilfe der osmotischen (kryoskopischen bzw. ebullioskopischen) Methoden ist sehr oft durchgeführt worden. Einige Beispiele seien in folgender Tabelle angeführt.

Eine ausführliche Untersuchung der Solvolyse in Benzol, Naphthalin, Cyclohexan, Schwefelkohlenstoff, Methylenchlorid, Chloroform, Chlorkohlenstoff lieferte Walden (Bull. Acad. Sc. St. Petersburg **1914**, 1161; **1915**, 1, 233, 509, 789, 1485). Ferner: in Diphenylamin,

Eisessig und Phenol (Z. physik. Ch. **94**, 295 (1920)), daselbst findet sich auch ein historischer Überblick über die Solvolyse von Salzen in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Solvolysierte Verbindung	Solvens	Autor
Naphthalinpikrat	Eisessig und Benzol	Anschütz, Ann. d. Ch. **253**, 347.
Na-Salz des kamphokarbons. Methyls	Methylalkohol	Brühl u. Schröder.
Pikrate schwacher Basen	Acetophenon	Bruni u. Caprenè, Gazz. chim. **28** II, 77 (1898).
Ferrichlorid, $FeCl_3$	Pyridin	Walden u. Centnerszwer, Z. phys. Ch. **55**, 332 (1906).
$(R_1R_2R_3R_4)NJ$	Chloroform	Wedekind, Z. phys. Ch. **45**, 242 (1903) u. v. Halban, ib. **67**, 152 (1909).
Chlorhydride des Diphenylamins und Dimethylpyrons, $(C_2H_5)_3SJ$ ...	Chloroform	Turner, J. Chem. Soc. **99**, 884 (1911).
	Phenol	Hartung, Z. phys. Ch. **77**, 87 (1911).

7. Polymerie bei den Metallkomplexsalzen.

Während wir die gewöhnlichen Salze, z. B. Chlornatrium, Bariumchlorid, Aluminiumchlorid, durch die einfachen Strukturformeln NaCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$ darstellen, trotzdem vielfache Erwägungen und Tatsachen für ihre Komplexnatur sprechen, sieht die Wernersche Koordinatslehre bei den Metallammoniumsalzen direkt solche Polymeriefälle vor und hat sie auch verifiziert. Es ist dieses die sog. Koordinationspolymerie (B. Ber. **40**, 41 (1907)). So gibt es z. B. die nichtleitende Verbindung $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]$, daneben aber die bipolymeren Salze

$[Pt(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}[PtCl_4]''$ und $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\Cl\end{smallmatrix}\right]^{\cdot}\left[Pt\begin{smallmatrix}NH_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right]'$; ebenso $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right]$

und $[Pt(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}\left[Pt\begin{smallmatrix}NH_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right]_2''$, bzw. $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\Cl\end{smallmatrix}\right]_2^{\cdot\cdot}[PtCl_4]''$, beide tripolymer (trimer).

Vom Trinitrotriamminkobalt $[Co(NO_2)_3\cdot 3NH_3]$ ausgehend, haben wir folgende Polymeriefälle:

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{smallmatrix}\right]^{\cdot}\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{smallmatrix}\right]'$ bzw. $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{smallmatrix}\right]^{\cdot\cdot}\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{smallmatrix}\right]'_2$ bzw.

cis- und trans-Form, bipolymer — tripolymer

$[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{smallmatrix}\right]$ — $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}[Co(NO_2)_6$ bzw.

tetrapolymer — bipolymer

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{smallmatrix}\right]^{\cdot}_3[Co(NO_2)_6]$ bzw. $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{smallmatrix}\right]_3[Co(NO_2)_6]_2$

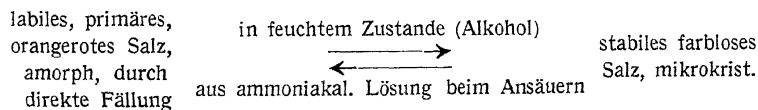
tetrapolymer — pentopolymer

In ähnlicher Weise lassen sich auch von anderen Metallkomplexverbindungen Isomere und Polymere ableiten, z. B. $(AgCN)_x$ und $Ag^{\cdot}[Ag(CN)_2]'$ ev. HgJ_2 und $Hg[HgJ_4]''$, — die polymeren Formen leiten sich von den entsprechenden Komplexsäuren ab.

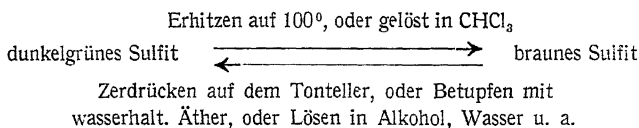
Es sei jedoch hervorgehoben, daß die Koordinationspolymeren Werners nicht untereinander die Gleichgewichtsreaktionen der anderen Polymeren zeigen, d. h. es fehlen hier die freiwillig verlaufenden Übergänge und Umkehrungen zwischen den einzelnen Formen, indem das Monomere nicht in das di- und tripolymere Salz bzw. diese rückwärts in die monomere Form — etwa in der Lösung, je nach der Natur des Solvens und der Konzentration — sich umwandeln. Andererseits erscheint es wahrscheinlich, daß jede Form dieser polymeren Salzmolekeln noch die Lösungspolymerie zeigen bzw. in geeigneten Lösungsmitteln noch das n-fache der theoretisch-koordinativ geforderten Molekulargröße ergeben wird.

Polymerie und Farbe bei Salzen.

H. A. Torrey und W. H. Hunter (Berl. Ber. **40**, 4332 (1907)), sowie A. Hantzsch und K. Scholtze (ib. **40**, 4875 (1907)) machten zuerst auf das Vorkommen von isomeren verschieden gefärbten Salzen des Silbers aufmerksam. So beobachteten die ersteren eine weiße und eine rote Modifikation von 2,4,6-Tribromphenol-Silber, $C_6H_2Br_3OAg$. Hantzsch und Scholtz erforschten auch die Stabilitätsverhältnisse dieser Bromphenolsalze:

labiles, primäres, orangerotes Salz, amorph, durch direkte Fällung $\xrightarrow{\text{in feuchtem Zustande (Alkohol)}}$ / $\xleftarrow{\text{aus ammoniakal. Lösung beim Ansäuern}}$ stabiles farbloses Salz, mikrokrist.

Als Ursache für diese Farbverschiedenheit sieht A. Hantzsch (Berl. Ber. **42**, 68 (1909)) die Polymerie an, wobei er die experimentellen Unterlagen im Verhalten der Akridoniumsalze findet.

Chlorid	Bromid	Jodid
$C_{20}H_{16}N \cdot Cl$	$C_{20}H_{16}N \cdot Br$	$C_{20}H_{16}NJ$
hellgelb →	ockergelb →	rotbraun bis schwarz
beim Erhitzen bräunlich, beim Erkalten wieder gelb		
Lösung in Wasser: gelbgrün	gelbgrün	gelbgrün
„ in Alkohol: gelbgrün	goldgelb	gelbbraun
Molekulargew. in Alkohol: $M_{gef.} = 263$ (theor. 305,6)	341 (theor. 350)	362 (theor. 397)
Lösung in Chloroform: gelb	hellrot	verdünnt: rot, konzentriert: schwarzbraun
Molekulargewicht in $CHCl_3$: $M_{gef.} = 327$—338	424	1140

Akridoniumsulfit, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3$, kommt in zwei Modifikationen vor:

Hantzsch bringt die Verschiedenfarbigkeit all dieser Salze im festen wie auch im gelösten Zustande in Wechselbeziehung zu dem Grade der Polymerisation: mit zunehmender Polymerisation vertieft sich die Farbe; infolgedessen sieht er in dem Braunwerden des Chlorids beim Schmelzen eine partielle Bildung einer trimolekularen Form (ähnlich dem braunen Jodid). — Um vor weitgehenden Analogieschlüssen zu behüten, wollen wir darauf hinweisen, daß an sich die Farbvertiefung in den Reihen von Chlorid → Bromid → Jodid keine Begründung in der Polymerie zu finden braucht, wie die freien Halogene $Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow J_2$ selbst das beweisen und wie auch etwa die monomolekularen $AsCl_3$, $AsBr_3$ und AsJ_3 es dartun. Andererseits ist hochgradige Polymerisation der Halogensalze nicht notwendig verknüpft mit Farbänderungen (vgl. z. B. die hochpolymeren farblosen Lösungen von $N(C_3H_7)_4J$ in Chloroform). Im Widerspruch mit den anderen zahlreichen Erscheinungen der Depolymerisation, z. B. der Bildung der freien Radikale „Methyle“ $\underset{\text{farblos}}{(R)_3C \cdot C(R)_3} \rightleftarrows \underset{\text{gefärbt}}{2\,(R)_3C}$, steht nun die Annahme, daß beim Erhitzen und Dunklerwerden des Chlorids eine Polymerisation, beim Abkühlen eine Depolymerisation eintritt: in allen anderen Beispielen war beim Erwärmen eine Farbvertiefung mit einer Depolymerisation der Molekeln verknüpft, welche beim nach-

herigen Abkühlen wieder zurückging, — in diesen Fällen war die Depolymerisation ein endothermischer Vorgang[1]).

Die Farbe der Kolloidsole ändert sich mit dem Dispersitätsgrade des Sols, und zwar verschiebt sie sich mit der zunehmenden Teilchengröße von gelb zu rot zu blau (grün).

Man ist geneigt, den Versuch zu machen, auch die Farbenänderungen der Metallsalze auf ähnliche Änderungen der Molekulargröße zurückzuführen, z. B.

Kupferbromid, $CuBr_2$: → $(CuBr_2)_x$

hellblau → blaugrün → grün → bräunlichgrün → braun → tiefbraun
in verd. wässer. Lösung konzentr. wässer. Lösung

Kobaltsalz CoX_2 } rot tiefblau bis schwarz.

Analog verfärbt sich das auf der Grenze zwischen Kolloiden und Molekulardispersoiden stehende Kongorubin:

rot ⇄ blau (typisch kolloid bis grobdispers)[2]).

Polymerisation und Bleichung (Entfärbung) durch Lichtwirkung.

Daß gelbgefärbte monomere Stoffe bei Einwirkung des Lichtes durch den Übergang in bimere Verbindungen abblassen, hat H. Stobbe mehrfach nachgewiesen. So z. B. in folgenden Fällen:

gelbes Cinnamyliden-acetophenon —(Bestrahlung in C_6H_6- oder $CHCl_3$lösungen)→ weißes dimeres Keton
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot COC_6H_5$ $(C_{17}H_{14}O)_2$
(H. Stobbe und C. Rücker, Berl. Berl. **44**, 869, 1911),

oder dunkelgelbe Cinnamyliden-malonsäure —(Belichtung in alkohol. Lösung)→ farblose Diphenylcyclobutan-bis methylenmalonsäure
$C_6H_5CH:CH \cdot CH:C(COOH)_2$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH\text{—}CH \cdot CH:C(COOH)_2 \\ \quad\quad\quad | \quad\quad\; | \\ (HOOC)_2C:CH \cdot CH\text{—}CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

(H. Stobbe, Berl. Ber. **44**, 960, 1911).

[1]) So verbraucht z. B. die Dissoziation von N_2O_4 in 2 NO_2 eine erhebliche Wärmemenge: $N_2O_4 + 12900$ cal. ⇄ 2 NO_2.

[2]) J. Meisenheimer (Z. phys. Ch. **97**, 304, 1921) und K. Fajans (Naturwissensch. **1923**, 165) deuten eine Farbvertiefung des Anions durch eine Deformation der Elektronenhülle, W. Biltz (Z. anorg. Ch. **127**, 169, 1923) deutet sie durch ungesättigte lockere Bindungen.

8. Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, „dissoziierende Kraft" des Lösungsmittels.

Wenn die Kräfte, welche bei der Bildung von Polymeren und Komplexen wirksam sind, chemischer Natur sind und letzten Endes auf elektrische Kräfte zurückgehen, so wird ein Lösungsmittel als Dielektrikum je nach der Größe seiner Dielektrizitätskonstante mehr oder weniger die Zusammenlagerung der Einzelmolekeln zu Komplexen beeinflussen. Indem es gleichsam sich dazwischenschiebt und den Zusammenhalt schwächt, bringt es eine Disgregation, Depolymerisation, Dissoziation der gelösten Molekeln zustande.

Nach den Molekulargewichtsbestimmungen von E. Beckmann (Z. physik. Ch. **6**, 437 (1890)) lassen sich die Lösungsmittel nach ihrer Depolymerisationswirkung oder „dissoziierenden Kraft" in eine Reihe ordnen, an deren einem Ende das Wasser und die Alkohole stehen, deren anderes Ende aber von den Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivaten eingenommen wird. Im großen und ganzen entspricht dieser Reihenfolge auch der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten ε dieser Medien bei 20°:

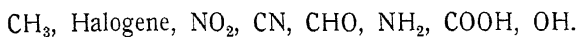
Wasser	Ameisensäure	Methylalkohol	Äthylalkohol	Aceton	Phenol	Pyridin	$CHCl_3$	CS_2	C_6H_6
$\varepsilon_{20} = 81$	57—62	35,4	25,4	22	9,68	12,4	4,95	2,6	2,26

Je größer also die Dielektrizitätskonstante ε einer Flüssigkeit ist, um so mehr vermag diese den gelösten Stoff in einfachere Molekeln aufzuspalten[1]). Dieselbe entscheidende Rolle spielt die Dielektrizitätskonstante auch bei der Spaltung der Elektrolytmolekeln in Ionen (W. Nernst[1]), J. J. Thomson, 1893).

Neben den physikalischen Eigenschaften kommt daneben noch dem chemischen Charakter des Lösungsmittels ein Einfluß auf die Disgregation der Molekeln des gelösten Stoffes zu. Es ist hierbei die Anwesenheit mehrwertiger Elemente bzw. die Natur bestimmter Substituenten in den Lösungsmitteln von Bedeutung. K. Auwers (Z. physik. Ch. **12**, 689; **15**, 33; **18**, 595; **21**, 337; **32**, 39; **42**, 513) hat aus seinen ausgedehnten kryoskopischen Messungen den Einfluß dieser

[1]) Nernst äußerte sich folgendermaßen (Z. physik. Ch. 13, 535 (1894): „Wir werden erwarten können, daß Lösungsmittel um so stärker Doppelmoleküle zu spalten vermögen, d. h. eine um so größere dissoziierende Kraft besitzen, je größer ihre Dielektrizitätskonstante ist. Dies bestätigt sich vollkommen."

Substituenten in den Begriff des „Anomalisierungsvermögens“ zusammengefaßt und die folgende Reihe von Substituenten (Radikalen) aufgestellt:

CH_3, Halogene, NO_2, CN, CHO, NH_2, COOH, OH.

Jedes folgende Glied verstärkt hierbei die kryoskopische Abnormität der gelösten Substanz bzw. schwächt wirksamer als das vorhergehende das Anomalisierungsvermögen eines Lösungsmittels. Die Reihe ist nicht ohne Ausnahmen. Jedenfalls fällt es auf, daß die wirksamsten Medien das polyvalente Sauerstoffatom enthalten (als OH, COOH, CHO), ferner das Stickstoffatom als Amin- und Cyangruppe oder in Form von NO_2. Abegg (1904) deutet diese chemische Wirkung des Mediums folgendermaßen: „Kommt nun sowohl den gelösten Molekeln, wie denen des Lösungsmittels die Fähigkeit zu, latente Valenzen zu entwickeln, so wird infolge der Massenwirkung die chemische Anziehung zwischen den gelösten Molekeln unter sich beeinträchtigt werden durch die des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff oder, mit anderen Worten, ein solches Lösungsmittel wirkt der Assoziation entgegen.“

Beide Eigenschaften — in physikalischer Hinsicht die hohe Dielektrizitätskonstante und, chemisch gedeutet, Anwesenheit polyvalenter Elemente — sind daher maßgebend für die depolymerisierende Wirkung eines Lösungsmittels; die „dissoziierende Kraft“ des Mediums ist letzten Endes eine Funktion der ungesättigten Natur desselben, die sich physikalisch in einer großen Dielektrizitätskonstante, chemisch in der Anwesenheit von latenten Valenzen in den Molekeln des Solvens äußert.

Vergleicht man die Wirkung der Auflösung mit derjenigen der Vergasung ein und desselben polymeren (assoziierten) oder komplexen Körpers, so ergibt sich aus der Wirkung der höheren Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels gegenüber dem Vakuum ($\varepsilon = 1$) und aus seinen chemischen Funktionen, daß in der Lösung die Depolymerisation und Dissoziation unter den gleichen Bedingungen der Konzentration und Temperatur weit erheblicher ist als im Vakuum oder einer indifferenten Luftart. Ein Vergleich der Depolymerisationsgleichgewichte z. B. von Aluminiumchlorid oder Essigsäure u. a. zeigt, daß diese Stoffe in Lösungsmitteln bereits monomolekular erhalten werden können unter Bedingungen, unter denen sie als Gase nahezu noch bimolekular existieren. In beiden Fällen ist, entsprechend der Theorie und Erfahrung, die

Wiedervereinigung der Einzelmolekeln zu Komplexen um so geringer, je geringer die Konzentration ist; im Falle der Lösung tritt nun noch als ein wichtiger verstärkender Faktor die Wirkung des hohen Dielektrikums hinzu. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß durch geeignete Lösungsmittel bei entsprechender großer Verdünnung Spaltungswirkungen (Dissoziationen) auch an solchen Verbindungen erreicht werden können, die wir für gewöhnlich als stabil ansehen.

Die in den Molekeln des Lösungsmittels vorhandenen latenten Valenzen werden in Abwesenheit von fremden Molekeln aufeinander wirken, und indem sie einander absättigen, bewirken sie eine wechselseitige Bindung, eine Assoziation der Molekeln des flüssigen Mediums. Je nach der Anzahl und Stärke der polyvalenten Atome und Atomgruppen muß diese Autokomplexbildung bei den einzelnen Lösungsmitteln in verschiedenem Grade auftreten. Da die Erhöhung der Temperatur im allgemeinen die chemischen Bindungen lockert, so werden die Autokomplexe oder Molekelaggregate mit der Zunahme der Temperatur zerfallen.

II. TEIL.

Erkennung und Messung der Molekular- oder Molargrösse, bzw. des Polymeriegrades (Assoziationsgrades) homogener Flüssigkeiten; Methoden.

1. Assoziierte Lösungsmittel. — 2. Geschmolzene Salze. — 3. Geschmolzene Nichtelektrolyte. — 4. Normale (nichtassoziierte) Flüssigkeiten.

1. Erkennung und Messung der Assoziation von Lösungsmitteln.

Als normale Flüssigkeiten fassen wir diejenigen auf, welche der van der Waalsschen Gleichung gehorchen und gemäß den Dampf- und Gasdichten aus einfachen, der chemischen Formel entsprechenden Molekeln zusammengesetzt sind. Im Zusammenhang mit diesem Verhalten nehmen wir für die normalen Stoffe an, daß ihre Molekeln im flüssigen Zustande und in dem darüberstehenden Dampf die gleiche Komplexität besitzen bzw. die einfache Molekulargröße aufweisen:

$$M_{\text{beob.}} = M_{\text{theor.}} = M_{\text{flüss.}} = M_{\text{gasförm.}}$$

Im Gegensatz hierzu stehen die assoziierten Flüssigkeiten; für diese nehmen wir an, daß ihre Molekeln im flüssigen Zustande einen größeren Komplexitätsgrad haben als im Dampfzustande, also

$$M_{\text{flüss.}} > M_{\text{gasf.}} \geq M_{\text{theor.}}$$

Physikalische Erkennungszeichen der Assoziation.
Verdampfungswärme.

Die normalen Flüssigkeiten verbrauchen bei der Verdampfung eine Wärmemenge λ_σ, welche aus zwei Arbeitsgrößen besteht, und zwar aus der Arbeit zur Überwindung der inneren Kräfte A_i und der Arbeit zur Überwindung der äußeren Kräfte A_a, also ist:

$$\lambda_\sigma = A_i + A_a.$$

Die assoziierten[1]) Flüssigkeiten bedürfen außerdem noch einer weiteren Wärmemenge, nämlich zur Überführung der assoziierten Flüssigkeitsmolekeln in die einfachen Molekeln im Dampf. Wenn x den Assoziationsgrad der Flüssigkeitsmolekeln und $\mathfrak{A}$ die Assoziationswärme bedeutet, dann ist $x \cdot \mathfrak{A}$ die neue Arbeitsgröße, und die Verdampfungswärme der assoziierten Flüssigkeiten erhält den Ausdruck

$$\lambda_\sigma = A_i + A_a + x \cdot \mathfrak{A}.$$

Für die normalen Flüssigkeiten gilt die Troutonsche Regel (1884): $\frac{M \cdot \lambda_\sigma}{T_s} = \text{const.}$, d. h. der Quotient aus der molekularen Verdampfungswärme $M \cdot \lambda_\sigma$ und der absoluten Siedetemperatur $T_\sigma (= t_0 + 273^0)$ ist für alle normalen Flüssigkeiten nahezu eine konstante Größe, also von der Zusammensetzung dieser Stoffe unabhängig. Setzen wir die Konstante = 20,7 (Walden, Z. physik. Ch. **65**, 257 (1909)), so würde jede mehr oder weniger große Abweichung von diesem Wert, also $K' \lesseqgtr 20,7$ auf einen anomalen Zustand der Molekeln im Dampfzustande hinweisen, z. B.:

	$\frac{M \cdot \lambda}{T} = K'$
CH_3COOH ..	14,88
$CH_3COOC_2H_5$	21,4
C_2H_5OH	28,3
$C_2H_5O . C_2H_5$.	20,3
H_2O	25,9
CH_3CN	17,7

Im allgemeinen haben Verbindungen, die im Gaszustande die normale Dampfdichte haben, während sie im flüssigen Zustande infolge der Polymerisation ein größeres Molekulargewicht besitzen, für die Troutonsche Konstante den Wert $K' > 20,7$ (vgl. Alkohole). Anders liegt der Fall bei den Karbonsäuren, z. B. Essigsäure, bei welcher $K' < 20,7$ ist. Hier weist die Dampfdichte bei der Siedetemperatur auf ein höheres Molekulargewicht hin, nämlich $M = 97$ (statt 60 theor.). Die Polymerie ist also im Dampfzustande noch er-

[1]) Eine allgemeine Theorie der Assoziation ähnlicher Molekeln und der Kombination verschiedenartiger Molekeln entwickelte streng mathematisch und ausführlich J. J. van Laar (Arch. Tayler (II) XI, 3. partie, 1908 (97 Seiten); weitere Bemerkungen dazu gab er in den Ber. d. Königl. Akad. d. Wissensch. Amsterdam, vol. XVII (Sept. 1914).

heblich, demnach im flüssigen Zustande sicherlich in noch höherem Grade vorhanden.

W. Nernst (1906) hat die Troutonsche Formel modifiziert: $\frac{M \cdot \lambda}{T} = 9{,}5 \log T - 0{,}007\, T$, indem er sie einem weiten Temperaturbereich ($T = 4{,}29$—497^0) anpaßte (Gött. Nachr., Heft 1, 1906).

Im Zusammenhang mit der (molekularen) Verdampfungswärme beim Siedepunkt steht auch die von P. Walden vorgeschlagene empirische Formel (l. c. 1909):

$$\frac{M \cdot \lambda}{Ma^2} = \frac{\lambda}{a^2} = 17{,}9,$$

d. h. für normale Flüssigkeiten ist beim Siedepunkt der Quotient aus der latenten Verdampfungswärme und der spezifischen Kohäsion a^2 eine konstante Größe. Für assoziierte Stoffe ist $\frac{\lambda}{a^2} > 17{,}9$. Z. B.:

	$\frac{\lambda}{a^2}$
H_2O	44,1
C_2H_5OH	45,27
CH_3COOH	25,08
CH_3CN	29,17

Siedepunkt und Assoziation.

Erfahrungsgemäß steigert die Polymerisation den Siedepunkt mehr oder weniger erheblich. Wir erinnern nur an einige typische Beispiele:

Insbesondere sind die Hydroxylverbindungen durch ihre hohen Siedepunkte gegenüber den isomeren Äthern und Estern ausgezeichnet; auch hier ist „der hohe Siedepunkt auf starke Assoziation zurückzuführen" (H. Kauffmann, l. c. S. 157).

P. Walden (Z. physik. Ch. **55**, 686 (1906)) hat durch einfache Vergleiche gezeigt, wie man die Siedetemperaturen des nichtassoziierten Wassers, Methyl- und Äthylalkohols annähernd vorausberechnen kann. Nimmt man die Alkylsulfide und -äther als monomolekular an, so hat man folgende Beziehungen:

	Siedepunkt	Δ =
$CH_3 > S$ CH_3	37°	60°
$CH_3 > O$. CH_3	—23°	
$C_2H_5 > S$. C_2H_5	93°	58,4°
$C_2H_5 > O$ .... C_2H_5	34,6°	

Die monomolekularen S-Verbindungen sieden im Mittel um 59° höher als die entsprechenden O-Verbindungen.

Der flüssige Schwefelwasserstoff H_2S ist (nach Mc Jntosh und Steele) nahezu monomolekular und siedet bei — 61°; wir haben dann, da die korrespondierende Sauerstoffverbindung um 59° niedriger siedet, für H_2O den Siedepunkt: —(61° + 59°) = —120°. Das Wasser vom Siedepunkt +100° muß daher erheblich polymerisiert sein.

Die wenig assoziierten Sulfhydrate CH_3SH und C_2H_5SH sieden bei +6° bzw. +36°. Die korrespondierenden OH-Verbindungen in nicht-assoziierter Form sollten daher sieden: CH_3OH bei (+6° — 59°) = —53°, bzw. C_2H_5OH bei (+36 — 59°) = —23°. Tatsächlich siedet Methylalkohol bei 67° und Äthylalkohol bei 78°.

Einen vorläufigen Anhaltspunkt über die Größe der Siedepunktssteigerung beim Übergang einer Verbindung aus dem monomolekularen in den polymeren Zustand erhalten wir aus folgenden Beispielen:

I	Siedepunkt t_I	II	Siedepunkt t_{II}	$\frac{II}{I} = \frac{t_{II} + 273^0}{t_I + 273^0}$
Acetaldehyd CH_3COH.. (Ist sicherlich partiell assoziiert.)	21°	Paraldehyd: $(CH_3COH)_3$	124°	$\frac{397}{294} = 1,35$
Isocyansäureäther: CO:N. CH_3	45°	Isocyanursäureäther: $(CONCH_3)_3$	265°	$\frac{538}{318} = 1,69$
CO:N. C_2H_5	60°	$(CON(C_2H_5))_3$	276°	$\frac{549}{333} = 1,64$
Sulfocyanäthyl: $NCSC_2H_5$	142°	Sulfocyanursäureäthyl $(CN)_3(SC_2H_5)_3$	ca. 350°	$\frac{623}{415} = 1,50$

Beim Übergang von der Monomerie zur Trimerie steigt die absolute Siedetemperatur t + 273° annähernd im Verhältnis von 1:1,5—1,6.

Prüfen wir nun den Methyl- und Äthylalkohol, indem wir die für die monomeren Formen berechneten Siedetemperaturen t· = —53° bzw. —23° benutzen:

$$(CH_3OH)_x : (CH_3OH)_1 = (67^0 + 273^0) : (-53^0 + 273^0) = 1{,}54,$$
$$(C_2H_5OH)_x : (C_2H_5OH)_1 = (78 + 273) : (-23 + 273) = 1{,}40.$$

Für beide Alkohole folgt hieraus ein Polymeriegrad $x \lessgtr 3$ beim Siedepunkt.

Hinsichtlich der Siedetemperaturen weisen die normalen Flüssigkeiten eine Reihe von empirischen Regelmäßigkeiten auf. Insbesondere sei auf die der neueren Zeit angehörigen Untersuchungen von Young[1]) hingewiesen, welcher für normale Stoffe die Gleichung

$$\Delta = \frac{144{,}86}{T^{0{,}148}\sqrt{T}}$$

ableitete, wenn Δ die Zunahme des Siedepunktes T (in absoluter Zählung) für die Substitution von CH_3 bedeutet. Eine andere Beziehung zwischen dem Siedepunkt T und der Summe der Valenzen $\Sigma n'$ aller in der normalen Flüssigkeitsmolekel vorhandenen Atome gab Walden[2]):

$$\frac{T}{\Sigma n'} = \text{ca. } 11{,}2.$$

Eine andere Beziehung zwischen Molekulargewicht M beim Siedepunkt (in absoluter Zählung) T, Dichte beim Siedepunkt d und der Anzahl n der C-, H- und O-Atome in der Molekel hat W. P. Jorissen[3]) aufgestellt:

$$n = \frac{193 \cdot M^2}{T^2 \cdot d}.$$

Molekularvolumen und Assoziation.

Nach H. Kauffmann (Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, S. 27 (Stuttgart 1920)) sind in einem assoziierten Stoffe polymerisierte Molekeln zugegen, und je größer deren Anzahl und deren Polymerisationsgrad ist, desto größere Dichte ist zu erwarten. „... Assoziation erniedrigt das Molekularvolumen; mit steigendem Assoziationsgrad sinkt dasselbe.“ Ebenso nimmt Dolezalek (Z. physik. Ch. **64**, 727ff.;

---

[1]) Young, Phil. Mag. **9**, 6 (1905).

[2]) Walden, Z. physik. Ch. **65**, 283 (1909); s. a. **55**, 687 (1906).

[3]) Jorissen, Chem. Weekbl. **14**, 1028 (1917); Ref. Chem. Zentralbl. 1918, I, 170.

83, 51 (1913)) bei molekularer Assoziation eine Kontraktion sowohl im flüssigen als auch im dampfförmigen Zustand an.

In gleicher Weise leitet Deutschmann (Z. physik. Ch. **96**, 436 (1920)) für Terpentinöl in Lösung ab, daß es teils in Monomolen $C_{10}H_{16}$ mit dem spezifischen Volumen $v_1 = 1{,}1796$, teils in Bimolen $(C_{10}H_{16})_2$ mit dem Volumen $v_2 = 1{,}1321$ (also Dichtezuwachs durch Kontraktion bei der Assoziation) vorkommt.

Viskosität η und Assoziation.

Die Viskosität stark assoziierter Medien ist sehr erheblich. Sie ist teils mit der Größe $V_m = \frac{M}{d}$ verknüpft worden (Dunstan, Z. physik. Ch. **51**, 738 (1905)), indem der Quotient $\frac{\eta}{V_m}$ zum Vergleiche verschiedener Stoffe herangezogen wird, teils aber dient das Quadrat M^2 diesen Vergleichen, indem $\frac{\eta}{M^2}$ in homologen Reihen nur wenig veränderlich ist (H. Kauffmann, l. c. S. 205 ff.), bei assoziierten Stoffen nimmt der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ sehr große Werte an.

In Gemischen werden sich die konstitutiven Veränderungen durch die eventuelle Bildung oder den Zerfall von Komplexen wegen der Empfindlichkeit der Viskosität leicht äußern (vgl. C. Drucker und R. Kassel, Z. phys. Ch. **76**, 367 (1911)).

W. Herz (Z. anorg. Ch. **123**, 132 (1922)) zeigte, daß bei normalen Flüssigkeiten die inneren Reibungen bei gleichen Bruchteilen der kritischen Temperaturen konstante Verhältnisse aufweisen, z. B. $\frac{\eta'}{\eta''} = 1{,}6$ (wenn η' bei der halben, η'' bei $^7/_{12}$ der absoluten kritischen Temperatur genommen sind). Bei assoziierten Flüssigkeiten, bei denen die Größe und Zahl der Molekeln mit der Temperatur stark variiert, ändert sich die Reibung erheblich, z. B.

$$\frac{\eta'}{\eta''} = \text{bei Wasser } 2{,}05; \text{ Isobutylalkohol} = 4{,}33.$$

Quantitative Bestimmung des Assoziations- oder Polymerisationsgrades.

Kapillaritätsmethoden.

Unter den Methoden zur **Messung** des Assoziations- oder Polymeriegrades x der Flüssigkeitsmolekeln stehen obenan die auf den

Kapillaritätskonstanten beruhenden. Diese hängen ja mit den Kohäsionskräften der Molekeln, mit der gegenseitigen Anziehung der Molekeln und damit auch wohl mit den Valenzkräften, die in den Molekeln wirken, zusammen. Dieselben Molekularanziehungen bedingen aber auch die aufzuwendende innere Arbeit bei der Verdampfung. Und wenn diese Anziehungskräfte sich genügend stark betätigen, kann eine Assoziation der flüssigen Molekeln die Folge sein.

Am längsten und eingehendsten verwertet worden ist die, nach Eötvös Vorgang (1886), von Ramsay[1]) und Shields gegebene Methode zur Bestimmung des Assoziationsgrades x. Alsdann haben noch nach dieser Methode experimentell gearbeitet und sie vereinfacht: Ph.-A. Guye[2]), sowie P. Dutoit[2]) mit zahlreichen Schülern, W. Kistjakowsky, Turner und Merry und P. Walden[2]).

Wenn γ_1 und γ_2 die für die Temperaturen t_1 und t_2 geltenden Oberflächenspannungen einer Flüssigkeit bedeuten, und Mv_1 und Mv_2 die zugehörigen Molekularvolumina $\left(\frac{M}{d}\right)$ ausdrücken, dann ist die molekulare Oberflächenenergie $= \gamma \cdot (Mv)^{\frac{2}{3}}$,

der Temperaturkoeffizient $K = \frac{\gamma_2 (Mv_2)^{\frac{2}{3}} - \gamma_1 (Mv_1)^{\frac{2}{3}}}{t_2 - t_2}$ (= 2,121 für nichtassoziierte homogene Flüssigkeiten), für assoziierte Stoffe ist das tatsächliche Molekularvolumen $M_v' = x\, M_v$, und die Gleichung geht über in

$$\frac{x^{\frac{2}{3}} \cdot d\,(\gamma \cdot M_v^{2/3})}{dt} = 2{,}12, \text{ oder } x^{\frac{2}{3}} \cdot K = 2{,}121, \text{ bzw.}$$

$$x = \left(\frac{2{,}121}{K^{beob.}}\right)^{\frac{3}{2}}; \text{ hierbei ist } K_{beob.} < 2{,}121.$$

J. M. Bennet und A. D. Mitchell[3]) führen den Begriff der totalen molaren Oberflächenenergie K_0 ein:

$$K_0 = \left(\gamma - t \cdot \frac{d\gamma}{dt}\right) \cdot V^{2/3} = 2{,}38\,(T_k - 6), \text{ worin } T_k = \text{ kritische}$$

Temperatur ist. K_0 erweist sich für nichtassoziierte Flüssigkeiten unabhängig von der Temperatur, für assoziierte dagegen steigt K_0 an.

---

[1]) Z. physik. Ch. **12**, 433 (1893); Journ. Chem. Soc. **63**, 1099. Eine korrigierte Gleichung gab Ramsay, Z. physik. Ch. **15**, 106 (1894).

[2]) Eine Zusammenstellung des gesamten sehr umfangreichen Beobachtungsmateriales geben P. Walden und R. Swinne, Z. physik. Ch. **82**, 290 (1913).

[3]) Bennet und Mitchell, Z. physik. Ch. **84**, 475 (1913).

eiber auch hier sollte beim Anbringen des Assoziationsgrades x Konstanz Antreten. Es ist dann nämlich die totale molekulare Oberflächenenergie als eine atomistische Funktion $K_0 = \Sigma(a)$. Berechnet man nun den theoretischen Wert $K_0' = \left(\gamma \quad \cdot t \cdot \frac{d\gamma}{dt} \right. (x \cdot M_v)^{2/3}$, so ist

$$= \left(\frac{K_0'}{K_0}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ der Assoziationsfaktor.}$$

Die nach dieser Methode für normale Stoffe berechneten Atomoberflächenenergien führen aber bei assoziierten Substanzen zu relativ geringen Assoziationsgraden, die auch erheblich zurückstehen gegenüber den in der Lösung gefundenen Komplexitätswerten solcher Stoffe, z. B. der Amide, Nitrile.

Eine sehr ausgedehnte Experimentaluntersuchung über die γ-Werte organischer Stoffe und anorganischer Salze (im Temperaturbereich von —80° bis +1650°) hat F. M. Jaeger[1]) ausgeführt, — er kommt in mehreren Punkten zu Resultaten, die im Gegensatz zu den früheren Forschern stehen (vgl. nachher bei den Salzen S. 74).

A. Batschinski (Z. physik. Ch. **38**, 119 (1901); **40**, 629 (1902); **75**, 665 (1911); **82**, 86 u. 90 (1913)) verknüpft die Viskosität η, kritische Dichte d_k und die kritische Temperatur T_k miteinander. Für assoziierte Substanzen muß T_k (bzw. p_k) als eine Zustandsfunktion aufgefaßt werden, da die Molekeln dieser Substanzen sowohl im flüssigen, als auch im gasförmigen Zustande Molekularkomplexe bilden. — Batschinski führt für diese die metakritischen Konstanten, also statt T_k —T_{mk} usw. ein. Er leitet folgende Beziehungen ab:

$$\frac{T_{mk} \cdot d_k^{\frac{1}{7}}}{(\eta \cdot T^3)^{\frac{2}{7}}} = 16{,}31, \text{ bzw. } \frac{T_{mk} \cdot d_0^{\frac{1}{7}}}{(\eta \cdot T^3)^{\frac{2}{7}}} = 19{,}4,$$

wenn d_k nicht bekannt ist. Die aus den obigen Gleichungen ermittelte metakritische Temperatur T_{mk} wird nun in die Gleichung von Ramsay-Shields für assoziierte Stoffe eingesetzt:

$$\gamma\,(x \cdot M_v)^{2/3} = 2{,}12\,(T_{mk} - T - 6),$$

und hieraus bei bekanntem M-Werte der Assoziationsgrad x berechnet.

Batschinskis Verfahren setzt also auch die Kenntnis der Oberflächenspannung γ voraus.

Im Zusammenhange mit dieser keineswegs einfachen Auswertung der Assoziationsgrade sei auf die Untersuchung von W. Herz (Z. anorg.

[1]) F. M. Jaeger, Z. anorg. Ch. **101**, 1—214 (1917).

Ch. **115**, 237 (1921)) verwiesen, wo der Nachweis geführt wird, daß die Molekelgewichte und der Polymerisationsgrad scheinbar keinem Einfluß durch die Steigerung der Temperatur bis zur kritischen hinauf unterliegen.

Batschinski (l. c.) findet folgende Assoziationsfaktoren x:

	t = 0°	t = 20°	t = 100°	t = 16,2-16,4°	t = 78°	t = 16-16,8°	t = 132,5°
Wasser	2,82	2,13	1,10				
Methylalkohol ..		3,43	—				
Äthylalkohol ...		4,43	3,65 (60°)				
Propylalkohol ..				5,03	3,15		
Isopropylalkohol				6,33	3,23		
Butylalkohol ...				4,79	3,03		
Isobutylalkohol .				6,50	3,49		
Amylalkohol ...				5,44	3,03		
Allylalkohol.....				3,55	2,49		
Ameisensäure ...						3,80	2,68 (80°)
Essigsäure						3,47 (20°)	2,74 (100°)
Propionsäure ...						2,48	2,26
Buttersäure						2,63	2,08
Isobuttersäure ...					—	2,54	2,15

Nahezu sämtliche Werte unterscheiden sich von den nach allen übrigen Verfahren ermittelten und fallen durch ihre Größe auf.

An Stelle der Oberflächenspannung $\gamma = \frac{r \cdot h \cdot d}{2}$ (r — Radius der Röhre, h — Steighöhe, d — Dichte der Flüssigkeit) kann auch die andere Konstante für die Kapillareigenschaften zum Ziele führen. Es ist dies die spezifische Kohäsion $a^2 = \frac{2\gamma}{d}$. Das Produkt $M \cdot a^2$ ist dann die molare Kohäsion. Bei übereinstimmenden Temperaturen, z. B. beim Siedepunkt T (in absoluter Zählung) unter normalem Druck gilt für normale Flüssigkeiten die Regel:

$$\frac{M \cdot a^2}{T} = \text{konst.} = 1{,}16, \text{ oder } M = \frac{1 \cdot 16\,T}{a^2}.$$

Diese Regel ist von W. Kistjakowsky[1]) und von P. Walden[2])

[1]) W. Kistjakowsky, Z. f. Elektroch. **12**, 513 (1906); s. a. Mitt. d. St. Petersb. Polyt. Inst. I, 441 (1904); Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**, 782 (1913). S. auch Higgins, Z. physik. Ch. **64**, 170, 298 (1908).

[2]) P. Walden, Z. physik. Ch. **65**, 183 (1908); **65**, 257 (1908); **79**, 752 (1912); **82**, 285 (1913).

aufgefunden und geprüft worden. Auf andere als die Siedetemperaturen hat sie Walden übertragen, da man für nicht allzu große Temperaturintervalle den Temperaturkoeffizienten k_1 der spezifischen Kohäsion als eine lineare Funktion annehmen kann:

$$M = \frac{1{,}16\, T\, (1 - k_1\, t)}{a^2_t\, (1 - k_1 \cdot t_s)},$$

wo t die Versuchstemperatur, t_s den Siedepunkt in gewöhnlicher Zählung bedeuten. Ganz allgemein gilt der Ausdruck

$$\frac{M\ a^2}{T} = 0{,}435 \log T.$$

Für assoziierte Flüssigkeiten ergibt sich $M_{gef.} > M_{theor.}$, und annähernd ist der Assoziationsgrad $x = \frac{M_{gef.}}{M_{theor.}}$.

In anderer Weise haben alsdann Dutoit und Mojoiu[1]) die obige Regel von Kistjakowsky und Walden verwertet, indem sie dieselbe mit dem Dampfdruck p bei der Versuchstemperatur T_1 verknüpften:

$$\frac{M \cdot a^2}{T_1} = 0{,}0006\, (4{,}8 - \log p).$$

Diese Gleichung kann auf alle Flüssigkeiten, jedoch nur für ein Siedepunktsintervall zwischen 350—500° angewandt werden.

Ein weiteres Verfahren hat J. Liv. Morgan (und Higgins) (Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 643, 657, 672, 1041, 1060, 1731 (1911); **35**, 1505 (1913)) auf Grund der Tropfengewichte nach der Gleichung

$$w \left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}} = K\, (tc - t - 6), \text{ bzw. } tc = \frac{w \left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}}}{K_F} + t + 6,$$

ausgearbeitet, in Übereinstimmung mit der von P. Walden (Z. physik. Ch. **65**, 158 ff. (1908)) für die kritische Temperatur tc gegebene Beziehung (Z. physik. Ch. **78**, 129, 148, 185 (1911)). Es bedeuten: w das Tropfengewicht, d Dichte der Flüssigkeit bei der Beobachtungstemperatur t, M das Molekulargewicht; wenn die kritische Temperatur tc bei allen Temperaturen einen konstanten Wert besitzt, dann sind die Flüssigkeiten nach Morgan nicht assoziiert.

[1]) Dutoit und Mojoiu, Journ. Chim. Phys. **7**, 169 (1909).

Fluidität.

Eine Methode zur quantitativen Messung der Assoziation mit Hilfe der Fluiditäten $\varphi = \frac{1}{\eta}$ haben E. C. Bingham[1]) und J. P. Harrison in Vorschlag gebracht, indem sie von der Annahme ausgehen, daß die Fluiditäten additiv sind. In unserer Tabelle geben wir auch die nach diesem Verfahren berechneten Assoziationsgrade wieder.

Methoden von J. Traube, Vaubel, Longinescu u. Kanonnikoff.

J. Traube[2]) benutzt die molekularen „Kovolumina" bei 15°. Es ist $\Phi_{15} = 25{,}9$ cc für normale Flüssigkeiten, der Assoziationsfaktor ist dann $x = 1 + \frac{25{,}9 - \Phi_1}{12{,}9}$, wenn Φ_1 das für eine gegebene Flüssigkeit ermittelte molekulare Kovolum bedeutet.

Vaubel[3]) ermittelt die Assoziationsfaktoren für die dem Siedepunkt naheliegenden Temperaturen mit Hilfe des „Gravitoaffinitätsfaktors", während von Longinescu[4]) eine Beziehung zwischen der Dichte bei 0° = D, der Siedetemperatur in absoluter Zählung T und der Zahl n für die eine Molekel zusammensetzenden Atome abgeleitet worden ist, und zwar gilt für Flüssigkeiten die Gleichung

$$\left(\frac{T}{100\,D}\right)^2 = n;$$

Der Assoziationsfaktor x ist nun das Verhältnis zwischen der aus dieser Gleichung sich ergebenden Atomanzahl n und der aus der chemischen Formel berechneten n_1, also

$$x = \frac{n}{n_1}.$$

Diesen x-Werten fügen wir noch diejenigen hinzu, welche Kanonnikoff[5]) auf Grund der Betrachtungen über die wahre molekulare Dichte D·M aus der optischen Brechung (n = Brechungskoeffizient, d = spezifisches Gewicht, M = Molekulargewicht) ermittelt hat:

$$(M \cdot D) = \frac{n_2 + 2}{n^2 - 1}\, x d \cdot M.$$

[1]) Eug. C. Bingham und Miß J. P. Harrison, Z. physik. Ch. **66**, 1 (1909).

[2]) J. Traube, Berl. Ber. **28**, 2724, 2924; **29**, 1024; **30**, 273 (1897).

[3]) Vaubel, Lehrbuch der theoretischen Chemie I, 364 (1903); Journ. prakt. Ch. N. F. **69**, 141 (1904).

[4]) Longinescu, Journ. Chim. Phys. I, 289, 296 (1903); Ann. Scientif. de l'Université de Jassy (1904).

[5]) Kanonnikoff, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**, 61, 95, 743 (1901); id. **34**, 575 (1902).

Zusammenfassung. Kritik der Methoden und x-Werte.

D. Tyrer (Z. physik. Ch. **80**, 50 (1912)) hat eine kritische Prüfung. der Methoden zur Bestimmung der Assoziationsfaktoren von Flüssigkeiten geliefert. Er gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Die von W. Ramsay modifizierte Methode (Z. physik. Ch. **15**, 106 (1894)) gibt viel zu niedrige x-Werte, — die ursprüngliche einfache Methode von Ramsay-Shields gibt wahrscheinlich bessere Resultate, die möglicherweise noch etwas zu niedrig sind. Das gleiche gilt von den übrigen mit Hilfe der Oberflächenspannung operierenden Methoden, — sie führen zu Assoziationsgraden, die zu klein sind.

2. Die Methode von Longinescu ist für die Bestimmung von Assoziationsfaktoren vollkommen unanwendbar (eine Ablehnung dieser Methode gibt auch Bogdan, ib. **57**, 349 (1907)).

3. Dasselbe gilt für die Traubesche Methode.

4. Nur die bei der kritischen Temperatur gültige Gleichung von Guye erfüllt annähernd alle Forderungen.

Trotz der vielen und von vielerlei Eigenschaften der Flüssigkeiten ausgehenden Methoden muß zugestanden werden, daß wir bisher die

	Ramsay-Shields (1893)	Ramsay (1894)	Batschinski (1911)	Tyrer (1912)	Bingham und Harrison (1909)	Walden (1908)
Wasser:						
0°	3,8	1,71	2,82	6,63		
20°	3,7	1,64	2,13	5,60		
40°	3,2	—	1,73	4,75		
60°	2,96	1,58	1,45	4,30	2,31	
100° (Sdp.)	2,66	1,49				1,98
Methylalkohol:						
20°	3,5	2,32	3,43	3,81		—
65° (Sdp.)	3,2	2,2				2,4
Äthylalkohol:						
20°	2,8	1,65	4,43	5,37	1,84	—
40°	2,6	1,59	4,03	4,91	—	—
60°	2,4	—	3,65	4,48	—	—
60—78° (Sdp.)		1,56			1,83	1,80
Essigsäure, CH_3COOH:						
20°	3,7	2,13	3,47	4,74	—	—
40°	3,5	2,06	3,18	4,55	—	—
60°	3,3	1,99	2,99	4,43		—
118° (Sdp.)	2,7	1,8	2,7	4,0	1,77	1,95

eine Methode, welche zu sicheren Werten für den Assoziationsgrad führt, nicht besitzen. Übereinstimmend weisen alle Methoden darauf hin, daß die Flüssigkeiten, deren Molekeln die Gruppen OH, COOH, NH_2 bzw. $CONH_2$, CN, SCN, NO_2 und COH, also polyvalente Elemente enthalten, ein abnormes Verhalten zeigen, das wir auf Molekularassoziationen zurückzuführen Grund haben. Die nach den einzelnen Methoden ermittelten Zahlenwerte für den Assoziationsgrad x weichen untereinander ab; sie haben aber ungeachtet dessen einen erheblichen Wert, da sie uns eine Orientierung über das Vorhandensein der Assoziation überhaupt, sowie Anhaltspunkte für die Abstufung der Assoziation bei den einzelnen Stoffklassen bzw. den Stoffen ein und derselben Klasse und unter dem Einfluß der Temperatur gestatten.

An den vorstehenden vier klassischen Beispielen soll das gezeigt werden.

Zahlenwerte über die Assoziation der Flüssigkeiten.

In den nachstehenden Übersichten werden nun die nach diesen verschiedenen Verfahren ausgewerteten Assoziationsgrade der als Lösungsmittel dienenden Flüssigkeiten gegeben, also 1. nach dem Verfahren von Ramsay und Shields, 2. nach dem Verfahren von J. Traube, 3. nach Vaubel, 4. nach Longinescu, 5. nach Kanonnikoff, 6. nach der Troutonschen Regel (ob $\frac{M\lambda}{T} \gtreqless 20{,}7$), 7. nach Walden bzw. Kistjakowsky (s. o.), 8. nach Bingham und Harrison (aus den Fluiditäten). Für zahlreiche N-haltige Körper (Amide, Amine, Nitrile, Anilide und Urethane) gab Turner nach Ramsays Methode die x-Werte.

	Assoziationsfaktor x der Flüssigkeiten									
	Nach Ramsay u. Shields bei gewöhnl. t	Nach Traube bei 15°	Nach Vaubel für den Dampfzustand	Nach Longinescu für die gewöhnl. t	Nach Kanonnikoff bei gewöhnl. t	Trouton: $\frac{M\lambda}{T} = 20{,}7$	x	Nach Walden beim Siedepunkt x	Nach Bingham aus der Fluidität x	Morgan x
1. Anorganische Stoffe.										
Wasser, H_2O[1]	3,81-3,68	3,06	4,4—6	4,6	1—2	25,9	4,5[3])	1,98	2,31	—
Schwefelwasserstoff, H_2S	1,1[2])	—	—	1,66	—	21,2	—	1,06	—	—
Ammoniak, NH_3	—	—	2,2	3,5	—	24,2	ca. 4[4]) / 1,0[5])	1,12-1,25	—	—
Fluorwasserstoff, HF	(2 in Dampfform)	—	—	4,5	—	24,4	4[3])	—	—	—
Chlorwasserstoff, HCl	1,5[2])	—	—	—	—	19,0	—	1,3	—	—
Bromwasserstoff, HBr	1,0[2])	—	—	1,0	—	19,4	—	1,07	—	—
Jodwasserstoff, HJ	1,0[2])	—	—	1,0	—	14,1 (?)	—	0,98	—	—
Cyanwasserstoff, HCN	3	—	2,74	6,0	2	19,4	3[3])	—	—	—
Salpetersäure, HNO_3	2	—	1,93	1,0	1—2	20,2	2[3])	1,42	—	—
Schwefelsäure, H_2SO_4	32	—	1,98	1,43	—	—	4[3])	—	—	—
Brom, Br_2	1,3	1,0	1,18	1,0	—	20,95	—	1,01	1,15	—
Kohlensäure, CO_2	0,93 (Eötvös)	—	1,44	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelkohlenstoff, CS_2	1,07	—	1,7	2	—	20,0	—	1,03	1	1
Cyan, C_2N_2	—	—	1,1	2	—	—	—	—	—	—
Stickoxydul, N_2O	1	—	1,8	1,3	—	—	1[3])	0,94	—	—
Stickstoffdioxyd, N_2O_4	1,01	—	1,77	0,66	—	—	1[3])	—	—	—
NO_2Cl	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—

PH_3	1,4[2])	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P_2H_4	—	—	—	1,83	—	—	—	—	—	—
PCl_3	1,02	1,00	1,48	1,0	—	20,07	—	0,99	—	1
PBr_3	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—
$POCl_3$	1,0	—	—	1,0	—	21,3	—	1,01	—	—
$POBr_3$	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—	—
$AsCl_3$	—	—	1,5	1,2	—	—	—	—	—	—
$AsBr_3$	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—	—
$SbCl_3$	—	—	—	1,5	—	—	—	—	—	—
$SbBr_3$	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—
Schwefelchlorür, S_2Cl_2	0,95-1,04	—	1,37	1,5	—	16,3	—	0,98	—	—
SO_2	—	—	1,78	1,0	—	23,4	1,0[3])[5])	1,04-1,14	—	—
SO_3	—	—	2,31	0,75	—	—	{ 1,9 (t bis 35°)[6]) 0,9 (t oberhalb 78°) }	—	—	—
$SOCl_2$	1,08	—	—	1,0	—	18,5	—	1,10	—	—
SO_2Cl_2	0,97	—	—	0,8	—	20,3	—	1,02	—	—
SO_3HCl	—	—	—	1,0	—	30,0	—	—	—	—
Bortrichlorid, BCl_3	—	—	—	BBr_3: x = 0,75	—	15,4	—	—	—	—
Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4	1,01	1,00	1,38	—	—	20,4	—	0,99	1	1
Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$	1,06	—	1,30	1,0	—	19,2	—	1,03	—	—
Zinntetrachlorid, $SnCl_4$	—	—	1,29	2,8	—	20,49	—	0,98	—	—

[1]) Für Wasser (in flüssigem Zustande) wollen wir noch folgende Daten geben:

Temperatur t = 80° 100° 120°

Assoziationsf. x = 1,90 1,86 1,82 (nach Guye, Trans. Farad. Soc. **6**, 78 (1910)).

„ x = 2,07 1,96 1,85 (mittels der Oberflächenenergie, Dutoit und Mojoiu, J. Chim. Phys. **7**, 169 (1909)).

[2]) Mc Jntosh und Steele, Z. f. El. **10**, 442 (1904). [3]) Vernon, Chem. N. **64**, 54 (1891). [4]) Franklin und Kraus, Am. Chem. J. **21**, 14 (1899). [5]) Grunmach, Sitz. d. Preuß. Akad. **38**, 829 (1900). [6]) Schenck, Ann. Ch. **316**, 1 (1901).

	Assoziationsgrad x bei gewöhnlicher Temperatur					Dielektrizitätskonstante	Trouton: $\frac{M\lambda}{T} = 20,7$	Nach Walden bz. Kistjakowsky beim Siedepunkt	Nach Bingham aus der Fluidität	Morgan
	Nach Ramsay u. Shields bei gewöhnl. t	Nach Traube bei 15°	Nach Vaubel für den Dampfzustand	Nach Longinescu für die gewöhnl. t	Nach Kanonnikoff bei gewöhnl. t					
II. Organische Flüssigkeiten.										
Alkohole:										
Methylalkohol, CH_3OH	3,43	1,79	3,28	3,17	1 → 2 d. h. mono- u. bimol.	32,5	24,67	2,4 W.	1,84	—
Äthylalkohol, C_2H_5OH	2,74	1,67	2,74	2,1	1	21,7	28,3	1,8 W.	1,8	—
Propylalkohol, C_3H_7OH	2,25	1,66	2,36	1,7	1	12,3 22,3	26,6	—	1,7	assoz.
Isopropylalkohol, C_3H_7OH	2,86	1,53	2,33	—	1	15,4	27,0	—	—	—
Butylalkohol, C_4H_9OH	1,94	—	2,12	1,46	1	7,6	26,3	—	1,62	assoz.
Isobutylalkohol, C_4H_9OH	1,95	1,54				6,1	26,5	—	1,66	assoz.
Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3COH$	—	—	—	1,40	1	—	—	—	—	—
Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$	1,97	1,53	2,08	—	1	5,5	26,4	—	1,55	—
Allylalkohol, C_3H_5OH	1,88	1,55	—	1,80	1	20,6	25,6	—	1,69	assoz.
Benzylalkohol, $C_6H_5CH_2OH$	1,66[1]	—	—	1,25	1	10,6	22,2	stark assoz.	—	—
Glycol, $(CHOH)_2$	2,92	1,88	—	1,7	1	34,5	25,64	1,4 W.	—	—
Glycerin, $CH_2OHCHOHCH_2OH$	5,4	1,82	—	—	1	16,5	—	ca. 2 W.	—	—
Phenol, C_6H_5OH	K.-Jel. 1,18 bis 1,30[1]	1,43	—	1,4	1	9	28,2	1,13 W.	—	—

Aldehyde:										
Acetaldehyd, CH_3COH	1,46 (bis 11°) 1,06[1]) (11—18°)	—	1,49	2,0	1	21,1	20,4	—	—	—
Paraldehyd, $(CH_3COH)_3$	0,85 0,91[1])	(1,52)	—	—	1	11,8	—	—	—	assoz.
Chloral, CCl_3COH	1,02	1,00	1,44	—	—	6,7	21,6	0,96 W.	—	—
Propionaldehyd, C_2H_5COH	—	—	—	1,4	1	18,5	—	—	—	—
Benzaldehyd, C_6H_5COH	0,97	1,39	—	1,3	$1 \rightarrow 2$	16,9	20,9	1,03 W.	—	1
Furfurol	frisch: 1,0[2]) allmähl. polymer	—	—	1,1	$1 \rightarrow 2$	39,4	—	1,01 W.	—	assoz.
Säuren:										
Ameisensäure, HCOOH	3,61	1,80	2,84	1,8	3	57,0	14,8	1,78 W.	2,05	assoz.
Essigsäure, CH_3COOH	3,62 (1,8)	1,56	2,3	1,75	3	6,5	14,88	1,95 W.	1,77	—
Propionsäure, C_2H_5COOH	1,77	1,46	—	1,55	$1 \rightarrow 2$	(3,2)	16,3	—	1,57	assoz.
Buttersäure, C_3H_7COOH	1,58	1,39	2,17	1,36	$1 \rightarrow 3$	2,9	23	—	1,51	assoz.
Isobuttersäure, C_3H_7COOH	1,45	1,31	2,17	—	$2 \rightarrow 3$	2,6	—	—	1,51	assoz.
Valeriansäure, C_4H_9COOH	1,36	1,23	1,85	1,35	$1 \rightarrow 2$	2,7	23,6	—	—	assoz.
Isocapronsäure, $C_5H_{11}COOH$	1,49	1,00	—	—	$1 \rightarrow 2$	—	—	—	—	—
Trichloressigsäure, CCl_3COOH	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—
Thioessigsäure, CH_3COSH	—	—	—	1,62	—	12,8-17,3	—	—	—	—
Chloressigsäure	assoz.[3])					20 (62°)				
Säureanhydride und -chloride usw.										
Essigsäureanhydrid	1,04—1,0	(1,47)	—	—	$1 \rightarrow 2$	17,9	22,9	1,17 W.	1,25	—
Propionsäureanhydrid, $(C_2H_5CO)_2O$	—	—	—	1,0	—	—	—	—	1,12	—
Acetylchlorid, CH_3COCl	1,06	1,24	—	1,14	$1 \rightarrow 2$	15,5	19,00	1,23 W.	—	—
Propionylchlorid, C_2H_5COCl	—	—	—	1,10	—	—	—	—	—	—

[1]) Hewitt und Winmill, J. Chem. Soc. 91, 441 (1907). [2]) Euler, Z. f. physik. Ch. 28, 622 (1899). [3]) Grinakowski, Ch. C. 1913, II, 2077.

	Assoziationsgrad x bei gewöhnlicher Temperatur					Dielektrizitätskonstante	Trouton: $\frac{M\lambda}{T} = 20,7$	Nach Walden bz. Kistjakowsky beim Siedepunkt	Nach Bingham aus der Fluidität	Morgan
	Nach Ramsay u. Shields bei gewöhnl. t	Nach Traube bei 15°	Nach Vaubel für den Dampfzustand	Nach Longinescu für die gewöhnl. t	Nach Kanonnikoff bei gewöhnl. t					
Ester:										
Ameisensäuremethylat, $HCOOCH_3$	1,06	(1,60)	—	1,1	2	8,9	21,5	1,20 W.	1,25	$3 \geq 1$
Chlorameisensäuremethylat, $ClCOOC_2H_5$	1,06	1,00	—	1,0	1 → 2	11,0	—	—	—	—
Ameisensäureäthylat, $HCOOC_2H_5$	1,07	1,39	—	—	1 → 2	8,3	20,9	1,14 K.	1,19	≥ 1
Methylacetat, CH_3COOCH_3	1,00	(1,48)	—	1,1	2	7,0	21,2	1,13 K.	1,17	1
Äthylacetat, $CH_3COOC_2H_5$	0,99	1,25	—	1,0	1 → 2	5,9	21,4	1,08 W.	1,12	1
Methylchloracetat, $CH_2Cl.COOCH_3$	—	—	—	0,9	2	—	—	1,12 K.	—	—
Äthylpropionat	0,92	1,27	—	0,94	1 → 2	5,7	21,0	1,06 W.	1,08	1
Methylbenzoat	—	—	—	1,0	1 → 2	6,6	20	1,0 K.	—	—
Methylglykolat, $CH_2OHCOOCH_3$	—	—	—	1,1	1 → 2	—	—	—	—	—
Äthylacetat	—	—	—	0,93	2	6,2	—	1,14 W.-Sw.	—	—
Acetessigsaures Äthyl	0,96	1,37	—	0,95	1 → 2	15,7	—	assoz. W.	—	—
Methylcarbonat, $CO(OCH_3)_2$	—	—	—	1,08	—	—	—	—	—	—
Äthylcarbonat	—	—	—	0,94	—	3,2	—	—	—	—
Äthyloxalat, $(COOC_2H_5)_2$	—	—	—	0,90	1	8,1	21,91	—	—	—
Cyanessigsäureäthylester	—	—	—	—	—	26,5	—	2,0 W.	—	—
Äthylnitrat, $C_2H_5ONO_2$	—	—	—	0,91	1 → 2	19,5	—	1,05 W.	—	assoz.
Methylnitrat, CH_3ONO_2	—	—	—	1,0	—	23,5	—	—	—	—
Äthylsulfit, $SO(OC_2H_5)_2$	—	—	—	0,9	—	16,6	—	1,08 W.-S	—	—
Methylsulfat, $SO_2(OCH_3)_2$	—	—	—	0,92	—	46,5	—	—	—	—
Äthylsulfat, $SO_2(OC_2H_5)_2$	—	—	—	0,9	—	—	—	—	—	assoz.

Amide:										
Formamid	6 Walden, Turner		—	—	—	> 84	—	—	—	—
Äthylformamid	—	—	—	1,9	—	—	—	—	—	—
Äthylacetamid	—	—	—	1,7	—	—	—	—	—	—
Acetamid, CH_3CONH_2	2,4 Turner	—	—	2,0	—	59,2	—	ca. 2 W.	—	—
Äther:										
Äthyläther, $(C_2H_5)_2O$	0,99	1,00	—	1,13	1	4,36	20,3	1,12 K.	1	1
Methylal, $CH_2(OCH_3)_2$	—	1,26	—	—	1	2,7	21,8	—	—	Acetal: 1
Äthylenoxyd, C_2H_4O	polymer	—	2,12	—	4	—	ca. 22,5	—	—	—
Epichlorhydrin	1	—	—	1,0	—	22,6	—	1,05 W.	—	—
Nitrile:										
Acetonitril, CH_3CN	1,69-1,57 Dutoit-Frid.	—	—	3,2	1	35,8-36,4	17,74	1,70 W.	—	—
Propionitril, C_2H_5CN	1,77 1,37 Dut.-Fr.	1,14	—	2,3	1	26,5-27,2	19,97	1,50 W.	—	assoz.
Butyronitril, C_3H_7CN	1,19 Dut.-Fr. 1,45 Guye-R.	—	—	2,0	1	20,3	20,33	1,33 W.	—	—
Benzonitril, C_6H_5CN	0,97-1,02	1,00	—	1,6	1	26,0	19,5	1,04 W.	—	1
Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$	—	—	—	1,56	1	14,9-16,7	—	—	—	1
Allylcyanid, C_3H_5CN	—	—	—	2,3	—	—	—	—	—	—
Äthylencyanhydrin, $CH_2OH.CH_2CN$	—	—	—	2,2	—	—	—	—	—	—
Äthylencyanid, $(CH_2CN)_2$	7,3 W.-Sw.	—	—	2,1 (fest)	—	57,3-61,2	—	—	—	—

	Assoziationsgrad x bei gewöhnlicher Temperatur					Dielektrizitätskonstante	Trouton: $\frac{M\lambda}{T} = 20,7$	Nach Walden bz. Kistjakowsky beim Siedepunkt	Nach Bingham aus der Fluidität	Morgan
	Nach Ramsay u. Shields bei gewöhnl. t	Nach Traube bei 15°	Nach Vaubel für den Dampfzustand	Nach Longinescu für die gewöhnl. t	Nach Kanonnikoff bei gewöhnl. t					
Rhodanide und Senföle:										
Methylrhodanid, CH_3SCN	—	—	—	—	1	35,9-33,3	22,31	1,26 W.	—	—
Äthylrhodanid, CH_3SCN	1,16	1,18	—	1,6	1	26,5-31,2	—	1,14 W.	—	—
Äthylsenföl	1,04	1,10	—	—	2	19,4-22,0	—	assoz.	—	—
Allylrhodanid, C_3H_5SCN	—	—	—	1,45	—	—	—	assoz.	—	—
Allylsenföl	1,09	1,00	—	—	—	17,3	—	assoz.	—	—
Nitrokörper:										
Nitromethan, CH_3NO_2	—	—	—	—	2	38,2-40,4	18,4	1,40 W.	—	assoz.
Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$	1,46-1,59	1,82	—	1,40	1 → 2	25,7-29,5	17,4	1,31 W.	—	—
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	0,93-1,13	1,47	—	1,1	1	34,1	20,24	1,02 W.	—	1
o-Nitrophenol	1,0 H.-W.	—	—	1,1	—	—	—	—	—	—
o-Nitranilin	—	—	—	0,94	—	—	—	—	—	—
m-Nitrotoluol	1,0	—	—	1,06	—	—	—	—	—	—
Dimethylnitrosamin $(CH_3)_2N \cdot NO$	—	—	—	—	—	53,3	—	—	—	assoz.
Ketone:										
Aceton, CH_3COCH_3	1,26 1,25 D.-Fr.	1,53	2,15	1,60	2	20,7	22,2	1,27 W.	1,23	assoz.
$CH_3COC_3H_7$	1,11-1,06	(1,43)	—	1,25	—	15,1	21,2	assoz.	1,16	—
$CH_3COC_2H_5$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	assoz.
$C_2H_5COC_2H_5$	—	—	—	1,25	1	17,0	20,9	assoz.	1,22	assoz.

$CH_3COC_6H_{13}$	—	—	—	1,07	1	10,5	20,4	—	—	1
$CH_3COC_6H_5$	0,99 1,0 D.-Fr.	—	—	—	1 → 3	15,6	19,4	0,99 W.	—	assoz.
N-Basen:										
Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$	—	—	—	1,70	—	—	—	—	—	—
Äthylamin, $NH_2C_2H_5$	—	—	—	1,60	—	6,17	—	—	—	—
Propylamin, $NH_2C_3H_7$	—	—	—	1,54	—	5,4	—	—	—	—
Trimethylamin, $N(C_2H_5)_3$	—	—	—	1,30	—	2,95	—	0,98 W.	—	—
Benzylamin, $NH_2C_7H_7$	1,0 T.-M.	—	—	1,24	—	4,6	—	—	—	—
Dimethylanilin	—	—	—	—	—	4,5	—	—	—	> 1
Pyridin, C_5H_5N	0,93 1,0 D.-Fr.	1,75	—	1,45	3	12,4	20,1	1,03 W.	—	1
Piperidin, $C_5H_{10}NH$	1,08-1,04	1,62	—	1,06	1	5,8	20,0	1,01 W.	—	1
Anilin, $C_6H_5NH_2$	1,05 1,4 Turner	1,35	1,96	1,36	1	7,15	21,2	1,00 W.	—	1
Chinolin, C_9H_7N	0,81	1,40	—	1,29	1	8,8	—	0,98 W.	—	1
Diäthylanilin, $C_6H_5N(C_2H_5)_2$	< 1,0 D.-Fr.	—	—	1,04	1	—	21,0	1,00 W.	—	—
p-Toluidin	1,36 D.-Fr.	—	—	—	—	—	20,6	1,08 W.	—	o- 1; p- assoz.
Methylanilin	—	—	—	—	—	5,9	—	—	—	1
Kohlenwasserstoffe:										
Hexan, C_6H_{14}	0,90 Schiff 1,0 D.-Fr.	1,00	—	—	—	1,87	19,8	1,02 W.	1	1

	Assoziationsgrad x bei gewöhnlicher Temperatur					Dielektrizitätskonstante	Trouton: $\frac{M\lambda}{T} = 20,7$	Nach Walden bz. Kistjakowsky beim Siedepunkt	Nach Bingham aus der Fluidität	Morgan
	Nach Ramsay u. Shields bei gewöhnl. t	Nach Traube bei 15°	Nach Vaubel für den Dampfzustand	Nach Longinescu für die gewöhnl. t	Nach Kannonikoff bei gewöhnl. t					
Normaloktan, C_8H_{18}	0,93-0,91	1,00	—	—	—	1,96	20,3	1,03 W.	1	—
Benzol, C_6H_6	1,01	1,18	1,76	1,25	—	2,26	20,6	1,01 W.	1,17	1
Toluol, $C_6H_5CH_3$	0,94	1,08	1,68	—	—	2,31	20,2	1,01 W.	1,06	1
	Schiff									
Hexahydrobenzol, C_6H_{12}	—	—	—	1,0	—	—	20,3	1 K.	—	—
Methylenchlorid, CH_2Cl_2	—	—	—	1,0	—	8,5	20,3	—	1,02	—
Chloroform, $CHCl_3$	0,92	1,00	1,47	—	—	4,95	20,8	1,04 W.	1	1
	Eötvös									
Methyljodid, CH_3J	—	(1,30)	1,38	1,0	—	7,1	20,00	1,02 W.	1	—
Äthylchlorid, C_2H_5Cl	—	—	—	1,1	—	—	19,6	—	—	—
Äthylbromid, C_2H_5Br	—	(1,28)	1,44	1,0	—	8,9	20,5	1,05 W.	1,02	—
Äthyljodid, C_2H_5J	1,01-0,96	(1,19)	1,38	0,9	—	7,4	20,3	1,00 W.	1	—
Äthylenchlorid	—	1,46	—	1,0	—	10,5	—	0,99 W.	1,21	—
Äthylenbromid	0,93	—	1,07	—	—	4,87	20,40	1,00 W.	1,09	1
	Eötvös									
Äthylidenchlorid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	1,03	1,00	—	1,00	—	—	20,5	1,01 W.	—	—
Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$	—	—	—	1,07	—	—	—	0,99 W.	—	—
Brombenzol, C_6H_5Br	—	—	—	0,94	—	5,3	20,2	0,99 W.	—	1

Schwefelverbindungen:										
Merkaptan, C_2H_5SH	1,04	—	—	—	—	7,95	—	1,23 W.	—	—
Butylsulfid, $(C_4H_9)_2S$	—	—	—	1,04	—	—	—	1,0 W.	1	—
Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$	—	—	—	1,09	—	—	—	—	—	—
Thiophen, C_4H_4S	—	—	—	1,1	—	2,8	—	1,01 W.	—	—
Metallorganische Verbindungen:										
Nickelcarbonyl, $Ni(CO)_4$	0,88	—	—	0,9	—	2,2	—	1,14 W.	—	—
Quecksilbermethyl, $Hg(CH_3)_2$	0,93 Eötvös	—	—	0,8	—	2,1	—	—	—	—
Zinkmethyl, $Zn(CH_3)_2$	—	—	—	0,9	—	—	—	—	—	—
Triäthylarsen, $As(C_2H_5)_3$	—	—	—	0,91	—	—	—	—	—	—
Triäthylantimon, $Sb(C_2H_5)_3$	—	—	—	1,05	—	—	—	—	—	—
Trimethylwismut, $Bi(CH_3)_3$	—	—	—	1,15	—	—	—	—	—	—
Tetraäthylsilicium, $Si(C_2H_5)_4$	—	—	—	0,93	—	—	—	—	—	—
Tetraäthylzinn, $Sn(C_2H_5)_4$	—	—	—	1,07	—	—	—	—	—	—

Anmerkung: Die Dielektrizitätskonstanten sind entnommen worden den Arbeiten von Drude, Z. physik. Ch. **23**, 308 (1897); Nernst, id. **14**, 622 (1894); Landolt und Jahn, id. **10**, 289 (1892); Schlundt, J. Phys. Ch. **5**, 157, 503 (1901); Walden, Z. physik. Ch. **46**, 173 (1903), **54**, 129 (1905) und **70**, 573 (1909); Eggers, J. Phys. Ch. **8**, 14 (1904); Augustin, Dissertation (Leipzig 1898); Mathews, J. Phys. Ch. **9**, 641 (1905).

Assoziation der Molekeln bei der kritischen Temperatur.

Da die Untersuchungen der Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungen den ganzen Temperaturbereich des flüssigen Zustandes, beginnend mit der Schmelztemperatur und abschließend mit der kritischen, umfassen, und da wir zur Zeit für Lösungen sowohl Messungen des Leitvermögens (Walden und Centnerszwer, Hagenbach, Eversheim) als auch der Molekulargrößen (Centnerszwer, Z. physik. Ch. **46**, 427 (1903); Büchner, ib. **54**, 686 (1906)) bei kritischen Temperaturen besitzen, so ist es der Erwähnung wert, daß wir auch über Methoden verfügen, die etwaige Assoziation der Molekeln bei der kritischen Temperatur T_k und dem kritischen Druck p_k, zu erkennen

$$V_k = \text{kritisches Molekularvolum} = \frac{M}{d_k}$$

Von Thomas und Young wurde die folgende empirische Regel entdeckt:

$$\frac{R \cdot T_k}{V_k \cdot p_k} = \frac{82{,}09\, T_k}{V_k \cdot p_k} \sim 3{,}73, \text{ oder } \frac{V_k \cdot p_k}{T_k} \sim 22{,}0^{1)}.$$

Auf unabhängigen Wegen gelangte P. Walden[2]) zu demselben Ausdruck $\frac{V_k \cdot p_k}{T_k} = 21{,}8$, als Mittelwert für kritische Temperaturen zwischen $T_k = 416$—741^0; oder erweitert bis auf die Gase in flüssiger Form ($T_k = 32{,}2^0$ für Wasserstoff): $\frac{V_k \cdot p_k}{T_k} = \frac{53{,}5}{\log T_k} + 0{,}004\, T_k$. Diese Gleichungen gelten für normale Flüssigkeiten, während für assoziierte $\frac{V_k \cdot p_k}{T_k} < 21{,}8$ ist. Da das kritische Molekularvolum $V_k = \frac{M}{d_k}$ ist, so kann man für das Molekulargewicht den Wert

$$M = \frac{21{,}8\, T_k \cdot d_k}{p_k}$$

aufstellen; da ferner die kritische Dichte $d_k = \frac{d_s}{2{,}675^{3)}}$ ist (d_s ist die Dichte beim gewöhnlichen Siedepunkt), so erhalten wir

$$M = \frac{21{,}8 \cdot T_k \cdot d_s}{2{,}675 \cdot p_k} = \frac{8{,}15 \cdot d_s \cdot T_k}{p_k}$$

[1]) J. H. van't Hoff, Vorlesungen III, 15 (1903).

[2]) P. Walden, Z. physik. Ch. **66**, 437 ff. (1909); s. a. W. Herz, Z. f. Elektroch. **26**, 109 (1920); Z. anorg. Ch. **118**, 206 (1921).

[3]) P. Walden, l. c., 432 (1909); s. a. Lorenz, Z. anorg. Ch. **94**, 240 (1916); W. Herz, ib. **115**, 238 (1921).

Der Assoziationsgrad x ist dann $x = \frac{M}{M_{theor.}}$ Dieserart fand Walden[1]) bei der kritischen Temperatur folgende Assoziationsgrade x:

für Wasser	$x = 1{,}38$	für Acetonitril	$x = 1{,}63$ (?)
„ Methylalkohol ..	$x = 1{,}23$	„ Propionitril	$x = 1{,}07—1{,}4$
„ Äthylalkohol	$x = 1{,}07$	„ Ammoniak	$x = 1{,}07—1{,}19$[3])
„ Essigsäure	$x = 1{,}33$		

Ein weiteres Verfahren ergibt sich aus einer Gleichung, welche Ph.-A. Guye[2]) aus der Mol.-Refraktion zuerst abgeleitet hat. Dieselbe lautet:

$$\frac{M R'' \cdot p_k}{T_k} = \text{const.} \sim 1{,}85 \text{ für normale Flüssigkeiten}$$

(M = Molekulargewicht, p_k und T_k = kritischer Druck bzw. kritische Temperatur, R'' = spezifische Refraktion.)

Zu einem analogen Ausdruck gelangte auf anderen Wegen P. Walden[3]). Für normale Flüssigkeiten gilt:

$$M R'' \cdot p_k \sim \text{const.} \sim 1{,}08,$$

worin $R'' = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\, d}$, T_s = Siedepunkt bedeutet. Für assoziierte Flüssigkeiten wird wiederum

$$\frac{M R'' \cdot p_k}{T_s} < 1{,}08 .$$

J. A. Muller (Compt. rend. **175**, 760 (1922)) berechnet für den Polymeriegrad bei den kritischen Zuständen folgende Zahlenwerte:

Flüssige Kohlenwasserstoffe und deren Halogenderivate	Fettsäureester	Nitrile, Essigsäure, Wasser
1,39—1,45	1,45—1,48	ca. 2

Hiernach sind im kritischen Zustande alle Stoffe polymerisiert, sogar die idealen elementaren Gase, sowie die bisher immer als nicht polymerisiert befundenen Kohlenwasserstoffe (vgl. die erste Gruppe) und n-Oktan soll nahezu ebenso polymer sein wie der Äthylalkohol.

[1]) P. Walden, Z. physik. Ch. **66**, 437 ff. (1909); s. a. W. Herz, Z. f. Elektroch. **26**, 109 (1920); Z. anorg. Ch. **118**, 206 (1921).

[2]) Ph.-A. Guye, Ann. Ch. Phys. (6) **21**, 206; **26**, 97 (1892); Bull. soc. chim. (3) **13**, 34 (1895); s. a. D. Tyrer, Z. physik. Ch. **80**, 64 (1912).

[3]) P. Walden, Z. physik. Ch. **70**, 595 (1909).

Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen kann demnach gefolgert werden, daß die besonderen Anomalien von Flüssigkeiten, welche durch die Molekularassoziation erklärt werden, auch bei der kritischen Temperatur partiell vorhanden sind[1]).

Von der kritischen Temperatur wollen wir nun zum anderen Extrem, zur Erstarrungstemperatur der Solventien, zurückkehren und untersuchen, welche Hilfsmittel zur Auswertung der Molekularassoziation hier vorliegen. Im Zusammenhang damit wollen wir dann auch kurz die Assoziation im festen Zustand streifen, sowie eingehender die Frage nach der Molekularassoziation der Elektrolyte (Salze, Basen, Säuren) besprechen.

2. Assoziation von geschmolzenen und festen Elektrolyten.

Wenn aus der Betrachtung der freien Lösungsmittel als allgemeiner Schluß hervorging, daß sie zur Assoziation neigen, und zwar um so mehr, je mehr an polyvalenten Gruppen oder Elementen in ihren Molekeln vorhanden ist, so entsteht die Frage: Welches Verhalten zeigen dann die Elektrolyte (Salze, Säuren und Basen), insofern sie ja vornehmlich mehrwertige Elemente (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Halogene) enthalten? A priori müßten wir erwarten, daß alle jene Anomalien, die wir als charakteristisch für die assoziierten Flüssigkeiten (Nichtelektrolyte) ansahen und mit dem Vorherrschen von polymeren Molekeln verknüpften, in besonders hohem Grade bei den Elektrolyten sich wiederfinden werden.

Zwischen den Zuständen gasförmig → flüssig → fest besteht ein kontinuierlicher Übergang. Nun wissen wir aus den zahlreichen Dampfdichtemessungen, daß gasförmige Stoffe, die bei höheren Temperaturen monomolekular auftreten, bei der Abnahme der Temperatur (oder Zunahme des Druckes) sich immer mehr zu polymeren Molekeln assoziieren können, z. B. $NO_2 \rightarrow N_2O_4$, $AlCl_3 \rightarrow Al_2Cl_6$, $S_2 \rightarrow S_8$. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß der Zusammentritt der einfachen Molekeln zu Komplexen mit einer Zunahme der Konzentration ebenfalls zunehmen.

Für diese Art von Stoffen ist ohne weiteres zuzugeben, daß alsdann ihre Molekeln im flüssigen und schließlich im festen Zustande, in kontinuierlicher Fortsetzung, noch höher polymerisiert sein werden, und zwar im festen Zustande mehr als im flüssigen. Der Sprung von fest zu flüssig, etwa bei der Schmelztemperatur, wird aber nicht so

---

[1]) Vgl. a. J. H. van't Hoff, Vorlesungen 3, 15, 78; Ph.-A. Guye, Arch. de Phys. (3) 31, 1 (1849); A. Berthoud, J. Chim. Phys. 15, 3 (1917).

groß sein, wie von flüssig zu dampf- und gasförmig. Eine zuverlässige Methode für die Ermittlung der Molekulargröße im festen Zustande steht noch aus. Die Unsicherheit der abgeleiteten Assoziationsgrade ist hier noch größer als vorhin, wo wir bei den Siedetemperaturen auf Grund verschiedener physikalischer Eigenschaften eine Schätzung des Polymeriegrades vornehmen konnten. Was hier vorläufig bezweckt und erreicht werden kann, ist daher, nur zu ermitteln, ob überhaupt eine Assoziation vorliegt und wie ihr Verhältnis zu derjenigen beim Siedepunkt der Flüssigkeiten ist.

Assoziationsgrade der Salze im festen Zustande.

Nach seiner volumetrischen Methode hat J. Traube[1]) das Resultat erhalten, daß „die festen organischen Stoffe meist aus Doppelmolekeln bestehen". Andererseits hat Küster[2]) nach dem Verteilungsgesetz und der Löslichkeitsverminderung nachgewiesen, daß z. B. die Kristallmolekeln des Naphthalins und Naphthols von der Größe $(C_{10}H_8)_2$ und $(C_{10}H_7OH)_2$, also bimolekular sind. Schließlich ermittelte Longinescu[3]) nach seiner Methode, daß unzweifelhaft sehr viele organische Körper in festem Zustande polymer sind, z. B. Fettsäuren, Fettsäureamide, Harnstoffe, Benzoesäure, Phenol, Hydrochinon, Benzol u. a.

Wie steht es hiernach mit den festen anorganischen Verbindungen? Zuerst sei daran erinnert, daß die Existenz polymerer Salzmolekeln schon nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen (bei niederen Temperaturen und Drucken) sichergestellt ist: wir kennen komplexe Molekeln namentlich unter den Halogenverbindungen des Aluminiums und Eisens, z. B. $(AlCl_3)_2$, $(AlBr_3)_2$, $(AlJ_3)_2$, $(FeCl_3)_2$; dasselbe trifft zu für $(CuCl_2)_2$ und teilweise für $(AgCl)_2$.

Daß die Tendenz zur Bildung von assoziierten Salzmolekeln in fester und geschmolzener Form allen Salzen zukommt, läßt sich nun nach der Methode der Oberflächenenergie (Ramsay und Shields), nach der Methode von Longinescu sowie nach der Traubeschen Methode unabhängig voneinander nachweisen.

Für den festen Zustand berechnete Longinescu[4]) nach seiner Methode folgende Assoziationsfaktoren x:

[1]) J. Traube, Berl. Ber. **31**, 130, 1081 (1898), dazu Fock, id. 506 (1898).
[2]) Küster, Z. physik. Ch. **17**, 357 (1895).
[3]) Longinescu, J. Chim. Phys. **1**, 300 (1903).
[4]) Longinescu, J. Chim. Phys. **1**, 398 (1903); Ann. Scientif. de l'Université Jassy (1904).

	KNO_3	$NaNO_3$	$NaPO_3$	$KClO_3$	$KClO_4$	$NaClO_3$	KCNS	KJ
x =	7	5	10	> 5	8	5	5	54

	KJO_3	AgF	AgCl	AgBr	KF	NaF	KCl
x =	11	ca. 4			> 36	36	50

	NaCl	AgJ	$AgNO_3$	K_2CO_3	Na_2CO_3	K_2SO_4	Na_2SO_4
x =	47	14	> 2	> 20	20	16	10

	CuCl	CuBr	$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2	$PbCl_2$	$SnCl_2$
x =	11	9	fest: 18 flüss.: 7	fest: 11 flüss.: 3	7 —	30 24	10 7

Wir erkennen aus diesen Daten, daß die Komplexität der festen bzw. geschmolzenen Salze eine erhebliche ist; ihr Grad ist im allgemeinen bei den Kaliumverbindungen größer als bei den Natriumverbindungen, — für die Salze der Alkalimetalle steigt er vom Rhodanid zum Chlorat → Nitrat → Perchlorat → Jodat → Fluorid → Chlorid → Jodid.

Nach der Traubeschen[1]) Kovolummethode wurden Werte erhalten, die für die binären Salze (z. B. der Alkalimetalle) ebenfalls eine Assoziation der Molekeln in fester Form ergeben, und zwar erwiesen sich „die aus 2 Ionen bestehenden Salze zum größten Teil bimolekular, dagegen die Salze aus 3 Ionen meist monomolekular".

Gerade die Gegenüberstellung der Resultate der beiden letztgenannten Auswertungsmethoden (Longinescu und J. Traube) zeigt, wie wenig zuverlässig im allgemeinen die Grundlagen für die Ermittlung des Assoziationsgrades in festem Zustande sind.

Nehmen wir nur zwei Beispiele zur Veranschaulichung:

Jodkalium fest = $[KJ]_{54}$ nach Longinescu,
„ „ = $[KJ]_2$ „ Traube,
Soda „ = $(Na_2CO_3)_{20}$ nach Longinescu,
„ „ = $(Na_2CO_3)_1$ „ Traube.

Es muß daher jede weitere Methode mit Dank begrüßt werden, die uns, sei es auch nur auf Grund empirischer Regeln, weitere Möglichkeiten für die Ermittlung der Molekulargröße unserer typischen Elektrolyte eröffnet.

[1]) Traube, Berl. Ber. 31, 135, 1081 (1898). Vgl. auch Fock, Berl. Ber. 28, 2734 (1895); Z. f. Krystallogr. 28, 337 (1897); Berl. Ber. 31, 506 (1898).

Assoziationsgrade flüssiger (geschmolzener) Sa[illegible] Gesetz bei [illegible]

Die Messung der Kapillaritätskonstanten stellt [illegible]: geschmolzene Salze diejenige Methode dar, welche über ein [illegible] Temperaturgebiet ausgedehnt werden kann und bisher noch am [illegible] ganischen sten über das Vorhandensein der Molekularassoziation Au[illegible] r dürften erteilt. Jedenfalls gestattet sie, in gleicher Weise auf Salze und [illegible] deglieder elektrolyte angewandt, einen unmittelbaren Vergleich der Assoziation[illegible] elektro-denz beider Körperklassen und der relativen Assoziationsgrade der[illegible], deren

Als erster ermittelte Bottomley[1]) nach der Ramsay-Shi[illegible] melz-schen Methode den Assoziationsgrad x für die Salze KNO_3 und Na[illegible] mehr zwischen den Temperaturen t = 329—414°; er fand [illegible] Salz

für KNO_3 .... x = 7,5—9,55
„ $NaNO_3$ .... x = 8,7—13,1

Leider wird die Bedeutung dieser Messungsergebnisse dadurch geschmälert, daß bei einer Wiederholung seitens anderer Forscher andere Werte gefunden wurden. So fanden R. Lorenz[2]) und Kaufler aus $\frac{d(\gamma \cdot V^{2/3})}{dt}$ für

	t =	x =		t =	
KNO_3	309—430°	6,8—4,7	$PbCl_2$	638—475°	5,5—3,5
$NaNO_3$	296—518°	16,6—40,5	AgCl	582—507°	3,3

Wohl die meisten typischen Salze hat unlängst F. M. Jaeger (Z. anorgan. Ch. **101**, 177 ff. (1917)) untersucht. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie der Alkalisalze bei den Schmelzpunkten aufgeführt:

	$Li^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Rb^{\cdot}$	$Cs^{\cdot}$
F'	0,40	0,52	0,33 (bis 0,83)	1,13—0,40	0,72 (bis 0,36)
Cl'	0,47	0,48	0,68	1,02	0,80 (bis 1,7)
Br'	—	0,53	0,76	0,77	0,90 (bis 0,56)
J'	—	→ 0,29—0,63	1,58—0,41!	0,95	0,82
NO_3' ...	0,45	0,24—0,61	0,52—0,85	0,78	1,18 (bis 0,42)
$\frac{1}{2}SO''_4$.	0,50	0,30	0,90	1,92—0,27!	1,91 (bis 0,43)

Hält man diesen kleinen Temperaturkoeffizienten die für organische Stoffe ermittelten Werte $K \geq 2,2$ entgegen, so tritt jedenfalls der große Unterschied zwischen beiden Körperklassen zutage.

[1]) Bottomley, J. Chem. Soc. **83**, 1421 (1903).
[2]) Lorenz und Kaufler, Berl. Ber. **41**, 3727 (1908); Z. physik. Ch. **70**, 237 (1910).

Benutzen wir diese experimentellen K-Werte, um zu Vergleichszwecken den Assoziationsgrad etwa von Lithiumfluorid zu berechnen, so finden wir $x = \left(\frac{2,12}{0,40}\right)^{3/2} = 12$.

Es verringert nicht den Wert dieser Orientierungsmethode, wenn wir nicht ohne weiteres die ganze Bedeutung dieser Zahl kennen; denn im Gegensatz zu Nichtelektrolyten ändert sich bei den Salzen das Molekularvolum infolge der Ionisation, damit ändert sich auch die theoretische Grundlage der Methode. Daß einerseits die typischen Salze (Elektrolyte), dann aber die Halbelektrolyte und Nichtelektrolyte sich scharf in dem Verhalten der molekularen Oberflächenenergie unterscheiden, zeigen folgende Beispiele:

	K	Temper.	
LiCl	0,47	614°	Elektrolyt
$LiNO_3$	0,45	358°	
$BiCl_3$	1,76 (→2,0)	250°	Halbelektrolyt
p-$C_6H_4Br_2$	2,15	209°	Nichtelektrolyt

Daß dieser Unterschied auch in bezug auf das osmotische Verhalten in der Lösung fortbesteht, ist erwiesen. Wenn nun die Salzmolekeln in der Lösung polymer auftreten, und wenn der Polymeriegrad mit der Konzentrationszunahme ebenfalls zunimmt, so ist es naheliegend, für die Konzentration = 100%, d. h. für das reine geschmolzene Salz, keine plötzliche Depolymerisation etwa in die monomere Form, wohl aber den Fortbestand der Polymerie anzunehmen.

Jaeger (l. c. S. 202) bezweifelt die Berechtigung zur Anwendung der Eötvös-Ramsayschen Methode auf Elektrolyte, da die für organische Stoffe gültigen Betrachtungen implizite die Gültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Zustände auch für Salze voraussetzen, was nach ihm aber in hohem Grade unwahrscheinlich ist. Demnach hält er den Rückschluß von den kleinen Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie der Salze auf ihre hohe Assoziation für hinfällig.

Im Gegensatz zu Jaeger konnten aber R. Lorenz und W. Herz (Z. anorg. Ch. **117**, 103 (1921)) an den geschmolzenen Alkalihalogeniden zeigen, daß auch für diese die Regeln der übereinstimmenden Zustände zutreffen. Für das Verhältnis $\frac{\text{absoluter Schmelzpunkt}}{\text{absoluter Siedepunkt}}$ ergab sich die Zahl 0,60 (theor. 0,68), ebenso für den Quotienten

$$\frac{\text{Dichte beim Siedepunkt}}{\text{Dichte beim Schmelzpunkt}} = 0{,}864 \text{ (theor. } 0{,}855).$$

Auch die Oberflächenspannung γ gehorcht dem gleichen Gesetz bei den Salzen, wie bei den normalen organischen Flüssigkeiten:
$\frac{\gamma \text{ beim Siedepunkt}}{\gamma \text{ beim Schmelzpunkt}} = 0{,}58$ bei Salzen, 0,53 bei organischen Stoffen (Z. anorg. Ch. **120**, 320 (1922)). Die Bedenken von Jaeger dürften daher hinfällig sein. Man kann auch experimentell die Bindeglieder zwischen den organischen Verbindungen (z. B. Säuren als Halbelektrolyten) und den Salzen herstellen, indem wir organische Salze, deren Leitfähigkeit relativ gering ist und die einen niedrigen Schmelzpunkt haben, nach derselben Methode untersuchen und nunmehr einerseits die organischen Stoffe, andererseits die anorganischen Salze zum Vergleiche heranziehen. Derartige Messungen hat P. Walden[1]) ausgeführt, indem er die molekulare Oberflächenenergie für die nachstehenden Salze ermittelte, zum Vergleich noch die von Walden und Swinne[2]) ermittelte Additivität des Temperaturkoeffizienten der molaren Oberflächenenergie $K_1 = \frac{d\,(\gamma \cdot V)^{2/3}}{dt} = [0{,}011\,(\Sigma \sqrt{A}) + 1{,}90]$, sowie desjenigen der molaren Kohäsion $K_m = \frac{d\,(Ma^2)}{dt} = [0{,}00027\,(\Sigma \sqrt{A}) + 0{,}0103]$ heranzog, und ferner eine Gleichung Bennett[3]) und Mitchells über die totale molare Oberflächenenergie $K_0 = \left(\gamma - T \cdot \frac{d\gamma}{dt}\right) V^{2/3} = \Sigma\,(a)$ benutzte.

Salze:	Temperatur	x nach Ramsay-Shields	x aus K_1 (Walden)	x aus K_m (Walden)	x nach Bennett-Mitchell
$H_2N(C_2H_5) \cdot HNO_3$	17,5—58,5°	9,3	—	—	—
$HN(CH_3)_2 \cdot HNO_3$.	70—118°	6,3	—	—	—
$HN(C_2H_5)_2 \cdot HNO_3$	100—115°	4,4	—	—	—
$N(C_5H_{11})_4J$	99—119°	1,4	ca. 2	ca. 2	ca. 2
$N(C_5H_{11})_3 \cdot HCNS$.	80—122°	1,8	ca. 2	ca. 2	ca. 2
$C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot HBr$	82—114°	1,4	ca. 1,5	ca. 1,5	ca. 1,3

Das allgemeine Ergebnis dieser andersgearteten Berechnungen des Assoziationsgrades der organischen Salzmolekeln bei den niedrigen Temperaturen des Schmelzens ist, daß 1. auch hier eine Assoziation vorliegt, und 2. der Grad derselben ähnlich demjenigen aus der Schmelzwärme der anorganischen Chloride, Bromide u. ä. berechneten, also $x \leqq 2$ ist.

[1]) P. Walden, Bull. de l'Acad. Imp. des Sc., St. Pétersburg, 1914 S. 405.
[2]) P. Walden und R. Swinne, Z. physik. Ch. **82**, 287 (1913).
[3]) Bennett und Mitchell, Z. physik. Ch. **84**, 480 (1913).

Assoziation der Elektrolyte und Nichtelektrolyte bei der Schmelztemperatur.

Für den Schmelzpunkt können wir eine von P. Walden[1]) vorgeschlagene Regel benutzen, welche besagt, daß die Änderung der molekularen Entropie beim Schmelzen für normale (nichtassoziierte) Stoffe von der chemischen Zusammensetzung nahezu unabhängig ist: $\frac{M \cdot \lambda_s}{T_s} = \text{const.} \sim 13{,}5$, worin M das Molargewicht und λ_s die Schmelzwärme bei der absoluten Temperatur T_s des Schmelzens bedeuten. Bei assoziierten Stoffen ist dieser Ausdruck erheblich kleiner. Erwähnen wollen wir, daß ihrerseits E. H. Riesenfeld[2]) und C. Milchsack diese Regel an Salzhydraten, sowie insbesondere G. Tammann[3]) an weit über hundert verschiedenen Typen geprüft und theoretisch weiterentwickelt haben.

Nehmen wir als Mittelwert $\frac{\lambda_s \cdot M}{T_s} = 13{,}5$ an und vernachlässigen wir den Einfluß der Assoziation auf die molekulare Entropieänderung, so können wir ja diese Regel zur angenäherten Molekulargewichtsbestimmung bzw. zur Ermittlung des Assoziationsgrades der Molekeln bei der Schmelztemperatur benutzen. Es ist, wenn wir für einen Stoff die Schmelzwärme λ_s' bei T_s' ermittelt haben, das Molekulargewicht im flüssigen Zustande $M_x = \frac{13{,}5}{\left(\frac{\lambda_s'}{T_s'}\right.}$ oder wenn das theoretische Molekulargewicht M bekannt ist, dann beträgt der Assoziationsgrad

$$x = \frac{13{,}5}{\frac{M \cdot \lambda_s'}{T_s'}}$$

Im Nachstehenden geben wir eine (nach den Tabellen Waldens und Tammanns) zusammengestellte Übersicht für mehrere typische starke Elektrolyte.

Als Hauptergebnis für die Assoziation der Elektrolyte nach dieser Methode haben wir also:

1. Stark assoziierte Molekeln beim Schmelzpunkte geben:

a) die Alkalihydroxyde KOH, NaOH, RbOH und CsOH:
Assoziationsfaktor $x = 4{,}6$—$5{,}3$;

[1]) P. Walden, Z. f. Elektroch. **14**, 716 (1908).
[2]) E. H. Riesenfeld und C. Milchsack, Z. f. anorg. Ch. **85**, 428 (1914).
[3]) G. Tammann, Z. physik. Ch. **85**, 281 (1913); **87**, 357 (1914).

	Schmelzwärme λ_s	Absolute Schmelztemperatur	theoret. Mol.-Gew. M	$K_w = \frac{M \cdot \lambda_s}{T_s}$	Assoz.-Faktor angenähert $\frac{13{,}5}{}$
KF	108	1133	58	5,5	2,5
KNO_3 ..	25,5	581	101	4,4	3,1
KCl	63 (86)	1063	74,5	4,4	3,1
$K_2Cr_2O_7$	29,8	670	242	13,1	1,0
$LiNO_3$.	88,5	523	71	11,6	1,2
KOH ..	28,6	633	56	2,55	5,3
$NaOH$.	40	591	40	2,7	5,0
$RbOH$.	15,8	574	102,5	2,8	5,0
$CsOH$ ..	10,7	545	150	2,96	4,6
$NaClO_3$.	49	528	106,5	9,8	1,4
NaF ...	186	1265	42	6,2	2,2
$NaCl$ ...	123,5	1077	58,5	6,7	2,0
$NaNO_3$.	45,3	606	85	6,1	2,2
$TlCl$ ..	16,6	700	239,5	5,7	2,3
$AgCl$ ..	21,3	728	143,5	4,2	3,2
$AgBr$.	12,6	703	188	3,4	4,0
$AgNO_3$	16,4	486	170	5,7	2,4
$PbCl_2$	20,9	758	278	7,6	1,8
$PbBr_2$	12,3	761	376	5,9	2,3
PbJ_2 .	11,5	648	460,9	8,2	1,6
$HgCl_2$.	16,9	538	271	8,5	1,6
$HgBr_2$	14,0	508	360	10,0	1,4
HgJ_2 .	{13,4 / 9,8}	523	454	{11,6 / 8,5}	1,2 / 1,6
$CaCl_2$.	54,6	1047	111	5,8	2,3
$SrCl_2$.	25,6	1145	158,6	3,5	3,9
$BaCl_2$.	27,8	1232	208	4,7	2,9
$SbCl_3$.	13,4	346,2	226,5	8,8	1,5
$AlBr_3$.	10,5	369	267	7,6	1,8
$SbBr_3$.	9,7	367,6	360	9,5	1,4
$AsBr_3$.	8,9	304	314,7	9,2	1,4
$SnBr_4$.	7,1	298,5	439	10,4	1,3
HNO_3 .	9,5	226	63	2,65	5,0
HJ ...	4,8	222	128	2,8	5,0
HBr ..	7,4	187	81	3,2	4,2
HCl ...	10,3	161	36,5	2,3	6
H_2SO_4	22,8	283,4	98	7,9	1,7
H_3PO_4	25,7	34,6	98	8,1	1,7
NH_3 ..	108,1	198	17	9,3	1,5
(Eis V u. VI)	70,2	273,2	18	4,63	3

b) die starken Mineralsäuren HCl, HBr, HJ, HNO_3:
Assoziationsfaktor $x = 4{,}2$—6;

c) die Salze (Halogen- und salpetersaure) der Alkalimetalle (K, Na) des Thalliums und Silbers, sowie der alkalischen Erden (Ca, Sr, Ba);

2. mono- bis bimolekular sind die Salze des Quecksilbers, die Halogenide des Aluminiums, Arsens, Antimons und Zinns.

Wenn man die Waldensche Regel für normale Flüssigkeiten beim Erstarrungspunkt gelten läßt, so kann man auch in ihr eine Bestätigung des Schlusses von G. Tammann[1]) erblicken, nämlich, daß — im Falle des Nichtauftretens von Umwandlungskurven in den Zustandsdiagrammen nichtassoziierter Flüssigkeiten — bei deren Kristallisation eine Änderung des Molekulargewichts nicht eintritt, d. h. daß normale Flüssigkeiten im gasförmigen, flüssigen und festen Aggregatzustande das normale (einfache) Molekulargewicht besitzen. Für assoziierte Flüssigkeiten nimmt erfahrungsgemäß die Assoziation mit steigender Temperatur ab, mit fallender Temperatur zu, es kann also ohne weiteres zugegeben werden, daß bei der Kristallisation solcher assoziierter Molekeln noch weitere Polymerisationen stattfinden.

Über den (möglichen) Assoziationsgrad einiger Lösungsmittel bei deren Schmelztemperaturen gibt die folgende Tabelle Auskunft.

Wenn wir für die normalen (nichtassoziierten) Solventien den Mittelwert $\frac{M \cdot \lambda_s}{T_s} = 13{,}5$ annehmen, welcher als untere Grenze etwa den Wert 11, als obere den Wert 16 aufweist, dann werden wir unter diesen tabellierten Lösungsmitteln (welche auch organische Salze auflösen) als assoziiert ansprechen: sehr stark Äthylencyanid > Formamid > Phenol > Anilin (?) > Essigsäure > Ameisensäure; vermutlich sind bei der Schmelztemperatur auch Benzol, Nitrobenzol und Äthylenbromid assoziiert.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die bekannten Elektrolyte, vornehmlich die anorganischen binären Alkalisalze und starken Basen, im geschmolzenen Zustand (bis zur Schmelztemperatur herab) ein erhebliches Assoziationsvermögen erkennen lassen, das in der Bildung von komplexen (polymeren) flüssigen Molekeln sich äußert. Wir werden daher in dem Vorhandensein dieser Assoziationskraft auch eine der Ursachen für die Bildung von Assoziationsprodukten zwischen gelöstem Elektrolyt und Solvens, sowie von festen Molekularverbindungen zwischen

[1]) G. Tammann, Z. physik. Ch. 82, 176; 85, 287 (1913); Die Naturwissenschaften I, 1025, 1068 (1913).

	Schmelzwärme λ_s			$M \cdot \lambda_s$
Glyzerin	42,5	286°	92	13,7
Diphenylamin	26,3	326	169	13,6
Acetophenon	33,1	292,5	122	13,5
p-Toluidin	39,0	312	107	13,4
Anilin	24,1	267	93	8,4
N_2O_4	37,2	262	92	13,1
Naphthalin	35,7	353	128	12,9
Chloroform	19,1	212	119,5	12,8
Äthyläther	27,0	156	74	12,8
Benzol	30,1	278,5	78	8,4
Äthylenbromid	13,0	281	188	8,5
Phenol	24,9	313	94	7,5
Dimethylpyron	50,7	405	124	15,4
$POCl_3$	19,4	274	153,5	10,9
Nitrobenzol	22,6	278,3	123	10,0
Ameisensäure	57,4	281	46	9,4
Essigsäure	43,7	290	60	9,0
Chloressigsäure	41,22	334,5	94,5	11,7
Buttersäure	28,4	269	88	12,5
Formamid	43,1	274,6	45	7,1
Acetamid	69,4	355	59	11,5
Urethan	40,8	321,7	89	11,3
Äthylencyanid $(CH_2CN)_2$	11,7	327,5	80	2,9

Solvens und Elektrolyt erblicken können. Dieses Assoziations- oder Sättigungsbestreben äußert sich auch bei organischen Verbindungen, Nichtelektrolyten, wenn auch meist in schwächerem Maße. Es ist also eine ganz allgemeine Eigenschaft, welche je nach der Zusammensetzung und dem chemischen Charakter der Stoffe von geringen bis zu hohen Beträgen (Assoziationsgraden) in Erscheinung tritt.

Theorien über die Assoziation der normalen (nichtassoziierten) Flüssigkeiten.

Den Ausgangspunkt unserer Betrachtungen über die assoziierten Stoffe bildete die Annahme, daß die als Maßstab dienenden normalen Stoffe tatsächlich die einfachste Molekulargröße, wie sie der theoretischen chemischen Formel entspricht, besitzen. Wenn wir nun gesehen haben, daß die Assoziation eine auf alle Körperklassen sich erstreckende, nur ihrem Grade nach von Stoff zu Stoff variierende Eigenschaft ist, so könnte man auch die ganze Darlegung dahin modifizieren, daß man annimmt, jene als monomolekular angesehenen „normalen" Stoffe seien durchweg assoziiert, und zwar alle gleich-

mäßig, z. B. bimolekluar. Das Endergebnis beim Vergleich der verschiedenen Stoffe bliebe aber dasselbe, da der Assoziationsgrad x, als Verhältniszahl zu diesen normalen Stoffen, nur besagt, wievielmal der betreffende Körper assoziierter ist als jene Normalstoffe. Wenn etwa für die letzteren eindeutig festgestellt werden würde, daß sie bimolekular sind, dann hätten wir die oben tabellierten x-Werte nur zu verdoppeln, um wiederum die Assoziation auf die einfache Idealmolekel zu reduzieren.

Es ist nämlich nicht ganz verständlich, warum gerade die Normalsubstanzen, wie z. B. Kohlenwasserstoffe, Ester, aromatische Ketone und Halogenverbindungen, welche wir in flüssigem Aggregatzustande als monomolekular gefunden hatten, in zahlreichen Lösungen polymer erscheinen.

So z. B. fand schon Beckmann[1]) in alkoholischen Lösungen als teilweise polymerisiert: Naphthalin, Benzil, Benzoesäureäthylester[6]); ebenso Turner[2]) und Peddle: Diphenylamin, Benzil, m-Dinitrobenzol.

So fand Robertson[3]) in Phenollösungen als assoziiert eine Reihe von Estern, Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivaten.

So habe ich[4]) in Tetrachlorkohlenstoff assoziiert gefunden Benzil, Diphenylamin, Phenanthren, Dinitrotoluol.

Ferner ist nach E. Beckmann[1]) polymer: Naphthalin in Äther, Aceton und Äthylacetat sowie in Benzol.

In Eisessig sind polymerisiert: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Nitrobenzol[5]). Wir kommen noch nachher auf diese Phänomene zurück.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die interessanten Ausführungen von C. Drucker[7]) hingewiesen. Dieser Forscher entwickelt in origineller Weise eine Assoziationshypothese, nach welcher die normalen Flüssigkeiten nicht monomolekular, sondern hochgradig komplex, die „assoziierten" dagegen weitgehend gespalten sind.

In ähnlicher Weise hat J. Holmes[8]) auf Grund der gegenseitigen Mischbarkeit verschiedener Flüssigkeiten und der Änderungen der

---

[1]) E. Beckmann, Z. physik. Ch. **6**, 437 (1890).

[2]) Turner und Peddle, Journ. Chem. Soc. **99**, 696 (1911).

[3]) Robertson, Journ. Chem. Soc. **87**, 1577 (1905); **89**, 567 (1906).

[4]) Nach unveröffentlichten Messungen.

[5]) Beckmann, Z. physik. Ch. **2**, 734 (1888); Hentschel, ib. **2**, 308 (1888).

[6]) Freundler, Ann. chim. physik. (7) **3**, 433 (1894) fand auch die Weinsäureester polymer in Benzol und Äthylendibromid.

[7]) C. Drucker, Z. physik. Ch. **68**, 630 (1909), sowie die Monographie: Molekularkinetik und Molekularassoziation (Leipzig 1913).

[8]) J. Holmes, J. Chem. Soc. **89**, 1785 (1906); **95**, 1928 (1909).

Dichte, des Molekularvolumens usw. eine Komplexität der normalen Flüssigkeiten abgeleitet. Nimmt man die Molekeln des flüssigen Wassers = $(H_2O)_2$ an, so ist z. B. der Assoziationsgrad x für Glyzerin = 1, für die Fettsäuren und Alkohole, Aceton, Äther und Pyridin = 2, für Chloroform und Benzol = 4, für Schwefelkohlenstoff = 8.

Von thermodynamischen Betrachtungen ausgehend, hat M. M. Garver[1]) für Wasser, Fettsäuren und Alkohole ebenfalls x $\sim$ 2, für die Fettsäureester x $\sim$ 1,5, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff ebenfalls x $\sim$ 1,5 abgeleitet. Auch L. Schames[2]) gelangt zu der Annahme, daß beim Erstarren und Kondensieren stets Polymerisation eintritt, es eigentlich keine normalen (monomolekularen) Flüssigkeiten gibt und das wirkliche Molekulargewicht des Dampfes von „nichtassoziierten" Stoffen etwa das 1,37—1,47fache des theoretischen, dasjenige der assoziierten etwa das 2fache sein muß.

Auch P. Bogdan (Z. physik. Ch. **57**, 349 (1907)) gelangt auf Grund der Abweichungen von der van der Waalschen Theorie zu dem Schluß, daß alle flüssigen Stoffe polymerisiert sind, also auch sämtliche „normalen" Flüssigkeiten, diese nur in einem anderen Grade als die hydroxylhaltigen usw.

Äußerst bemerkenswert ist die neuerdings von H. B. Baker (1922) mitgeteilte Tatsache, daß Flüssigkeiten (z. B. Benzol, Äther, Quecksilber, Brom, Alkohol) beim andauernden Trocknen (7—9 Jahre lang) ihren Siedepunkt ganz erheblich erhöhen, und zwar auf 26—62° C.! Baker führt diese Erscheinung auf eine Molekülvergrößerung zurück, da auch die Bestimmung der Oberflächenspannung der getrockneten Flüssigkeiten eine Zunahme aufwies. Dieses würde besagen, daß auch „normale" monomolekulare Flüssigkeiten im „ideal"reinen, trockenen Zustande (z. B. Benzol, Äther) assoziiert sind bzw. zur Autokomplexbildung neigen, Spuren von Feuchtigkeit aber als Katalysatoren für die Aufspaltung wirken. (Sind Siedeverzüge ausgeschlossen?)

Umgekehrt geht J. J. Bikerman (Z. physik. Chem. **104,** 55, 1923) vor, indem er für die anomalen (assoziierten) Flüssigkeiten, z. B. die Alkohole, die normalen Molekulargewichte annimmt, — die Abweichungen von den Regeln für γ usw. führt er dann auf die Existenz einer elektrischen Doppelschicht auf den Oberflächen der Alkohole zurück und bedient sich des Dipolbaues der Molekeln.

[1]) Garver, J. Physik. Chem. **16**, 454, 471, 669 (1912); **17**, 386 (1913).
[2]) Schames, Ann. d. Phys. (4) **38**, 830; **39**, 887 (1912).

beobachtet hatten, alsdann Paternò (Z. physik. Ch. **4**, 457 (1889)) Gummi arabicum, Gerb- und Gallussäure mit hereinbezogen hatte. Brown und Morris (Journ. Chem. Soc. **1889**, 462) dehnten diese Methode auf die Kohlehydrate aus, Gladstone und Hibbert (Phil. Mag. **28**, 38 (1889)) auf Grummi, Karamel, Eisenhydroxyd, Ssabanejeff (seit 1891) auf anorganische Kolloide.

Die hier vorkommenden Größenverhältnisse sollen durch einige nach verschiedenen Methoden untersuchte Stoffe veranschaulicht werden, wobei es jedoch fraglich bleibt, ob nicht geringe Verunreinigungen (Elektrolyte) die Molekulargrößen mehr oder weniger fälschen:

Gefundene Molekulargewichte $M_{beob.}$:

Gelöst in	Tannin $C_{14}H_{10}O_9$ (?)	Stärke $(C_6H_{10}O_5)_n$	Eisen-hydroxyd $[Fe(OH)_3]_n$	Ovalbumin (Eiweiß)
Eisessig kryoskopisch, Ssabanejeff (1891)	1100	—	—	—
Aceton ebullioskopisch, Walden (1899)	1560	—	—	—
Eisessig kryoskopisch, Paternò (1913)	1800—3280	—	—	—
Wasser durch Diffusion, Euler (1897)	2730	—	—	—
Wasser kryoskopisch, Brown und Morris	—	ca. 25000	—	—
Wasser kryoskopisch, Friedenthal (1899)	—	9300	—	—
Formamid kryoskopisch .. Walden (1911)	—	645	—	—
Wasser kryoskopisch, Gladstone und Hibbert (1889)	—	—	5450—4890	—
Wasser osmotisch, W. Biltz (1910)	—	—	2160	—
Wasser kryoskopisch, Ssabanejeff (1891)	—	—	—	ca. 14000
Wasser osmotisch, Lillie (1907)	—	—	—	11800
Wasser durch Diffusion, R. Herzog (1908)	—	—	—	17000—73000

Wenngleich die absoluten Werte für die Molgrößen der einzelnen Stoffe je nach der Methode (und Darstellung des Stoffes) Schwankungen aufweisen, so sind die Ergebnisse interessant, da sie zeigen, daß

die betreffenden Stoffe in Lösungen einen anderen Molekularzustand bzw. Molekulargewichte von einer anderen Größenordnung besitzen müssen als die gewöhnlichen undissoziierten und den einfachen chemischen Formeln entsprechenden Körper.

In Benzol fand L. Kahlenberg (Journ. Phys. Chem. **6**, 1 (1902)) für Kupferoleat, $Cu(C_{17}H_{33}COO)_2$: ebullioskopisch M = 2563—2750, kryoskopisch M = 2342—2463; d. h. anstatt des theoretischen Molekulargewichtes eine Polymeriestufe x = 3,5—4,5.

In Benzol ergab ricinölsaures Kupfer, $Cu(C_{17}H_{32}(OH)COO)_2$, kryoskopisch für p = 1,06—7,44 das Molekulargewicht $M_{gef.}$ = 2173—3034; da der theoretische Wert hier M = 657,6 beträgt, liegt für das gelöste Salz eine Polymerie x = 3,5—4,5 vor (P. Walden, Bull. de l'Acad. Imp. des Sc., St. Petersb. 1914, 1166).

Die scheinbaren Molekulargewichte sind praktisch unendlich groß in folgenden Fällen:

Scharf getrocknetes Tannin in Eisessig (Paternò und Salimei, Koll.-Zeitschr. **13**, 86 (1913)):

	p = 1,04	4,20	9,47	12,09	23,57
Depression	Δt = 0,05°	0,16	0,20	0,26	0,28

Metastyrol in Chlorkohlenstoff (Stobbe und Posnjak, Lieb. Ann. **371**, 265 (1909)):

$(C_8H_8)_x$: g =	0,3297	0,7097 g auf 21,3 g CCl_4
Δt =	+ 0,005°	± 0,000°

Triäthylcetylammoniumjodid, $(C_2H_5)_3N(C_{16}H_{33})J$ (A. Reychler, Bull. soc. chim. Belg. **27**, 116, 218 (1913)):

In Wasser (bei 100°) p =	4,997	1,075
Siedepunktserhöhung =	+ 0,06—0,08°	+ 0,05°

$C_{16}H_{33}SO_3H$ (freie Cetylsulfonsäure):

p =	0,52	2,14	4,57
Siedepunktserhöhung =	+ 0,11°	+ 0,10°	+ 0,12°

In Wasser, ebullioskopisch die Seifen (F. Krafft, Berl. Ber. **32**, 1590 (1899)), z. B. stearinsaures Kali, $C_{17}H_{35}COOK$, in 30 g Wasser:

g =	0,2775	0,4645	0,769	1,1265	1,178
Siedepunktserhöhung =	+ 0,004°	+ 0,003°	+ 0,007°	—0,002°	+ 0,003°

Die Übertragung der Raoultschen Methode auf Elemente (Schwefel, Phosphor, Brom, Jod) vollzogen E. Paternò und Nasini (Berl. Ber. **21**, 2153 (1888)), indem sie Benzol, Eisessig und Wasser als Lösungsmittel benutzten; eingehende Untersuchungen führten alsdann E. Beckmann u. A. aus. Wichtig war hier das Ergebnis, daß z. B. der Schwefel als S_8, der Phosphor als P_4, die Halogene als J_2

und Br_2 auftraten, also durchweg dieselben Molekulargrößen resultierten, welche diese Elemente kurz oberhalb ihres Siedepunktes im Dampfzustande aufwiesen.

Die Metalle wurden als nächste Klasse der elementaren Körper ebenfalls auf ihre Molekulargröße in Lösungen geprüft, indem als Lösungsmittel andere Metalle verwendet wurden. W. Ramsay (Z. physik. Ch. **3**, 359 (1889); Journ. Chem. Soc. 1889, 521) benutzte die Dampfdruckmethode, indem er als Lösungsmittel Quecksilber wählte; G. Tammann (Z. physik. Ch. **3**, 441 (1889)) dagegen arbeitete nach der Gefriermethode, als Lösungsmittel dienten ihm Quecksilber und Natrium: die Molekulargewichte der gelösten Metalle wiesen auf Atome hin. Heycock und Neville (Chem. N. **59**, 157 (1889)) ermittelten die Gefrierpunktserniedrigung in Zinnlegierungen und fanden ebenfalls meist ein Molekulargewicht, das dem Atomgewicht gleich kam. Eine gleichzeitige Prüfung der van't Hoffschen Gleichung $K = \frac{0{,}02\ T^2}{w}$ an Legierungen nahm auch P. Silow (Z. physik. Ch. **3**, 605 (1889)) vor.

Metalle. (Ihre Molekeln sind einatomig sowohl bei —39,5° wie bei 232°.)

	Nach der Dampfdruckmethode in siedendem Quecksilber ($t = 358°$) (Ramsay) Molekularformel	Nach der Gefriermethode	
		in metallischem Quecksilber ($t = -39{,}5°$) (Tammann) $_{gef.}M$	in Zinn ($t = 232°$) (Heycock u. Neville)
Li	Li_1	—	—
Na	½Na (?)	Na_1	Na_1
K	½K bis K_1	K_1 bis K½	—
Ag	Ag_1	—	Ag_1
Tl	Tl_1	Tl_1	Tl_1
Hg	(Hg_1)	—	$> Hg_1$
Mg	Mg_1	—	Mg_1
Zn	Zn_1	Zn_1	Zn_1
Cd	Cd_1	—	$< Cd_1$
Pb	Pb_1	—	Pb_1
Sn	Sn_1	—	—
Sb	Sb_1	—	—
Bi......	Bi_1	$< Bi_1$	$> Bi_1$

Starke Elektrolyte.

Eine von den geschilderten Körperklassen abseits stehende Gruppe der chemischen Verbindungen, nämlich die starken Elektrolyte (Salze, Säuren und Basen), also wesentlich die anorganischen und

reaktionsfähigsten Körper, nahm der van't Hoffschen Theorie gegenüber eine Ausnahmestellung ein. Hier führten die Molekulargewichtsbestimmungen zu Werten, die mehr oder weniger den allgemein angenommenen chemischen Formeln widersprachen, — in wässerigen Lösungen ergaben sich Molekulargewichte, die oft nur die Hälfte oder ein Drittel des theoretischen Molekulargewichts darstellten. Es war Svante Arrhenius (Z. physik. Ch. **1**, 631 (1887)), welcher durch seine Theorie der elektrolytischen Dissoziation diese auch von van't Hoff erkannte Klippe beseitigte. J. H. van't Hoff (Z. physik. Ch. **1**, 501 (1887)) bekennt offen, daß er sich kaum entschlossen hätte, seine Theorie derart in den Vordergrund zu stellen, wie es geschehen sei, „. . . hätte nicht Arrhenius (mich) brieflich auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, daß es sich bei Salzen und dergleichen um eine Spaltung in Ionen handelt". Die eigenartigen Gedankengänge eines Genies spiegeln sich aber wider, wenn van't Hoff nachher (Berl. Ber. **27**, 19 (1894)), nach der Schilderung der überraschenden Übereinstimmung zwischen Experiment und theoretischer Forderung derselben Arrheniusschen Theorie, fragt: „Ist damit die Theorie der elektrolytischen Dissoziation erwiesen? Wohl keineswegs. Sie hat jedoch auf dem Gebiet der Verseifung ganz unerwartet viel geleistet."

Arrhenius (l. c.) will die Anomalien der Elektrolyte und damit die schweren Bedenken gegen die van't Hoffsche Theorie beheben, indem er in der Gleichung $P \cdot V = iRT$ den van't Hoffschen Koeffizienten i durch die folgende Annahme deutet: Jeder Elektrolyt (in wässeriger Lösung) besteht teils aus (in elektrolytischer und chemischer Beziehung) aktiven, teils aus inaktiven Molekülen, welche letzten jedoch bei Verdünnung sich in aktive umsetzen, so daß in unendlich verdünnten Lösungen nur aktive Moleküle vorkommen. Die van't Hoffsche Gleichung gilt dann nicht nur für die Mehrzahl, sondern für alle Körper, auch für diejenigen, welche früher als Ausnahmen betrachtet worden sind (Elektrolyte in wässeriger Lösung).

Dieser Annahme legt Arrhenius sowohl in theoretischer als auch „im höchsten Grade in praktischer Hinsicht . . . die allerweitgehendste Bedeutung" bei. Er sagt: „Würde es sich nämlich zeigen, daß — was ich in hohem Grade wahrscheinlich zu machen versucht habe — das Gesetz von van't Hoff allgemeine Gültigkeit besitzt, so hat der Chemiker in seiner Hand ein außerordentlich bequemes Mittel, das Molekulargewicht jedes in einer Flüssigkeit löslichen Körpers zu bestimmen" (l. c. S. 638).

Die nachherige Entwicklung hat die Erwartungen von Arrhenius gerechtfertigt. Die osmotischen Molargewichtsmethoden sind tatsächlich auf alle Klassen von Stoffen ausgedehnt, in allen zugänglichen Lösungsmitteln — Metallen, verflüssigten Gasen, flüssigen (geschmolzenen) organischen Verbindungen und geschmolzenen Salzen — geprüft und für die weitesten Temperaturgrenzen bestätigt worden (z. B. beim Schmelzpunkt von HCl: -112^0, und Schmelzpunkt von $BaCl_2$: $+960^0$).

Salze.

Die Salze haben längere Zeit nicht die ihnen gebührende Untersuchung erfahren. Teils stand die Schwerlöslichkeit der typischen anorganischen Salze in organischen Lösungsmitteln diesem Beginnen im Wege, teils schienen auf Grund der ältesten Versuche von Raoult in Alkohol die Verhältnisse hier sehr einfach zu liegen, indem die untersuchten, aber keineswegs geeigneten Salze (HgX_2, SbX_3, AsX_3, CdX_2 usw.) sich als monomolekular erwiesen. Eine systematische Untersuchung der Salze ist anfangs nur in wässerigen Lösungen kryoskopisch von J. Petersen (J. prakt. Ch. (2) **41**, 435 (1890); Z. physik. Ch. **10**, 580 (1892); **22**, 410 (1897)) an den anorganischen Komplexverbindungen, insbesondere den Metallammoniaksalzen durchgeführt worden. Hier galt es, aus den i-Werten im Verein mit den aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Dissoziationsgraden $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ die Anzahl der Ionen zu ermitteln und Rückschlüsse auf die Molekulargröße und alsdann auf die Konstitution der betreffenden Salze zu machen. Das Ergebnis war für die Forschung der Metallammoniakverbindungen von grundlegender Bedeutung. Aus der Analogie mit dem Chromchlorid $CrCl_3$, dessen einfache Formel aus der Dampfdichte bei $t > 1250^0$ folgt (Nilson und Pettersson, Z. physik. Ch. **2**, 673 (1888)), und auf Grund der erwähnten osmotischen Mol-Gewichtsbestimmungen von Jul. Petersen konnte Jörgensen (J. prakt. Ch. (2) **41**, 440; **42**, 211 (1890)) den wichtigen Schluß ziehen, daß entgegen allen damaligen Annahmen die Molekulargrößen der Metallammoniaksalze des dreiwertigen Chroms, Kobalts und Rhodiums nur halb so groß sind. Dadurch erhielten die Formeln dieser Salze statt zweier Metallatome nur eines, und die vereinfachte Gestalt gestattete eine leichtere Deutung der chemischen Konstitution. Diese erfolgte alsbald durch A. Werner mit Hilfe seiner Koordinationslehre (Z. physik. Ch. **12**, 35 (1893); **14**, 506 (1894); Z. anorg.

Chem. **15**, 565 (1897)). Hierbei führte A. Werner (1897) eine Reihe von ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen an ternären Metallsalzen MX_2 (Halogeniden) in Pyridin, Piperidin, Nitrilen und Alkylsulfiden aus, welche die einfache Molekulargröße der betreffenden Salze dartaten. Die Feststellung der einfachen Molekularformeln nach den osmotischen Methoden hat daher in diesem Forschungsgebiet eine hervorragende Rolle gespielt. „... Ein wesentliches Moment der Unsicherheit wurde hierdurch aus den Betrachtungen ausgeschaltet, was sich bei den späteren Untersuchungen als von großem Wert erwies" (A. Werner, Berl. Ber. **40**, 24 (1907)).

Ausgedehnte Untersuchungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln gehören eigentlich dem letzten Jahrzehnt an. Sie wurden experimentell möglich, nachdem man die anorganischen Salze durch typische Salze der organischen Ammoniumbasen ersetzt hatte. Theoretisch wurden sie nahegelegt durch die elektrochemischen Untersuchungen der Salze in den schlechten Ionisierungsmitteln. Die Hauptförderer dieser Untersuchungen sind wohl A. Hantzsch, W. E. S. Turner und P. Walden.

Zusammenfassung.

Die weitreichende Bedeutung der osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen gerade für die organische Chemie hat van't Hoff selbst treffend charakterisiert (Theorie der Lösungen, Enke, Stuttgart 1900, S. 19). Er weist besonders auf die Fälle der Isomerie und Polymerie hin und sagt: „In dieser Beziehung ist zu erwähnen, daß die Molekulargewichtsbestimmung für die Entwicklung der Stereochemie, in der es sich eben um eine spezielle Art von Isomerie handelt, welche der räumlichen Anordnung im Molekül zugeschrieben wird, ein unentbehrliches Hilfsmittel gewesen ist, indem sie von vornherein festzustellen hatte, daß es sich um Differenzen von gleich zusammengesetzten Molekülen handelte." Und heute können wir, rückblickend, neben der Stereochemie noch andere große Erkenntnisgebiete der Chemie nennen, welche durch die osmotischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung eine wesentliche Förderung und Festigung erfahren haben. Wir verweisen nur auf das Problem der Molekulargröße der Elemente (Nichtmetalle und Metalle) in Lösungen, auf das große Gebiet der Kolloide, auf dasjenige der Komplexverbindungen im Sinne der Wernerschen Koordinationslehre, auf die Untersuchungen über Hydrat-(Solvat-)Bildung, auf die Feststellungen über Autokomplexbildung und Komplexionenbildung der

anorganischen Salze namentlich in nichtwässerigen (schlechter ionisierenden) Lösungsmitteln, auf die Hydrolyse (Solvolyse) und elektrolytische Spaltung der Salze in Lösung, sowie auf die Chemie der freien Radikale.

B. Direkte Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Druck.

An der Hand der von W. Pfeffer (1877) gemessenen osmotischen Drucke p insbesondere wässeriger Rohrzuckerlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen hatte J. H. van't Hoff (1885, 1887; vgl. Z. physik. Ch. **1**, 481 (1887)) festgestellt, daß „... eine tiefgehende Analogie, ja fast Identität mit den Gasen, speziell auch in physikalischer Beziehung, vorliegt, falls nur bei Lösungen vom sogenannten osmotischen Druck die Rede ist, da wo es sich bei Gasen um den gewöhnlichen Spannkraftdruck handelt". Der osmotische Druck der gelösten Substanz (z. B. des Rohrzuckers) ergab sich ebenso groß wie der Gasdruck, welchen die gelöste Substanz bei gleicher Molekularbeschaffenheit als Gas oder Dampf in gleichem Volumen und bei gleicher Temperatur ausüben würde. Für Lösungen von gleichem osmotischen Druck (isosmotische Lösungen) gilt dann der Satz, daß sie in gleichem Volumen bei gleicher Temperatur die gleiche Anzahl Molekeln des gelösten Stoffes enthalten (Avogadros Regel). Die Gasgesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro umfassen daher auch die Stoffe in verdünnten Lösungen, und die gemeinsame Gleichung für molekulare Mengen lautet: $P \cdot V = RT$.

In allgemeiner Form lautet die Gleichung:

$$PV = iRT,$$

worin i den sog. van't Hoffschen Koeffizienten bedeutet, und zwar ist

$$i = \frac{\text{Anzahl der in der Lösung tatsächlich vorhandenen Molekeln}}{\text{Anzahl der theoretisch normalen, gelösten Molekeln}}, \text{ bzw.}$$

$$i = \frac{p_{\text{beob.}}}{p_{\text{theor.}}} = \frac{\text{tatsächlich ausgeübter osmotischer Druck}}{\text{theoretisch bei normalem Zustand geforderter Druck}}.$$

Bekanntlich hat der i-Faktor eine entscheidende Rolle sowohl in der osmotischen Lösungstheorie, als auch in der von Arrhenius geschaffenen elektrolytischen Dissoziationstheorie gespielt. Drei verschiedene Fälle sind nun zu betrachten.

I. Fall. Es ist $p_{beob.} = p_{theor.}$, also $\frac{p_{beob.}}{p_{theor.}} = 1$, dann ist die tatsächlich wirksame Zahl der Molekeln gleich der theoretisch mit unseren unveränderten Molekeln vorausgesetzten, und die obige Gleichung stimmt mit der Gasgleichung $PV = RT$ überein.

II. Fall. Ist $p_{beob.} > p_{theor.}$, also $\frac{p_{beob.}}{p_{theor.}} > 1$, d. h. die Anzahl der in der Lösung osmotisch wirksamen Molekeln übersteigt die theoretisch angenommene, dann tritt die elektrolytische Dissoziationstheorie in Aktion. Dieser Fall stellt den Normalfall bei wässerigen Lösungen von starken Elektrolyten (Salzen, Säuren und Basen) dar, und Arrhenius brachte die Abweichungen in einen ursächlichen Zusammenhang mit der Dissoziation in Ionen. Bei Nichtleitern, z. B. Chloralhydrat in Eisessig, ist eine Spaltung (Solvolyse) in elektrisch neutrale Komponenten (Chloral + Wasser) die Ursache.

III. Fall. Ist $p_{beob.} < p_{theor.}$, also $\frac{p_{beob.}}{p_{theor.}} < 1$, dann ist in der Lösung die Zahl der osmotisch wirksamen Molekeln vermindert worden, und wir deuten diesen Fall durch eine mehr oder weniger erhebliche Polymerisation, Assoziation, Autokomplexbildung.

Bestimmung von i.

Der osmotische Druck und die ihm proportionalen Größen (z. B. Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung) wachsen (nach der Avogadroschen Regel) direkt proportional der Anzahl der in der Lösung vorhandenen Molekeln. Wir nehmen an, daß eine in die Lösung gebrachte Molekel in n neue Molekelgattungen zerfalle, z. B. Chloralhydrat: $CCl_3COH \cdot H_2O \rightleftarrows CCl_3COH + H_2O$, Chlorkalium: $KCl \rightleftarrows K^+ + Cl^-$, Bariumchlorid: $BaCl_2 \rightleftarrows Ba^{++}$ (Kation) $+ 2Cl^-$ (Anion).

Bedeutet dann p_0 (bzw. t_0) den normalen, theoretisch bei der unveränderten Molekel vorausgesetzten osmotischen Druck (oder die normale Gefrierpunktserniedrigung), so wird p_0 oder t_0 bei vollständigem Zerfall in n Bruchmolekeln auf $n p_0$ bzw. $n t_0$ ansteigen, und der tatsächlich beobachtete Wert p_1 (bzw. t_1) wird zwischen p_0 und $n p_0$ liegen. Bedeutet α den Dissoziationsgrad, wobei n die Zahl der neuen Molekeln (oder Ionen) darstellt, in welche jede Molekel sich spaltet, so haben wir

undissoziierte Molekeln	dissoziierte Molekeln
$(1 - \alpha)$	$\alpha \cdot n$

oder an Stelle der einen gelösten Molekel insgesamt $(1 - \alpha) + \alpha \cdot n = 1 + \alpha (n - 1)$. Dann ergibt sich für den Faktor i:

$$i = \frac{p_{beob.}}{p_{theor.}} = \frac{t_{beob.}}{t_{theor.}} = \frac{1 + \alpha (n - 1)}{1} = [1 + \alpha (n - 1)] = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}.$$

Hieraus erhalten wir den Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{p_{beob.} - p_{theor.}}{(n - 1) \cdot p_{theor.}} = \frac{t_{beob.} - t_{theor.}}{(n - 1) \cdot t_{theor.}} = \frac{M_{theor.} - M_{gef.}}{(n - 1) \cdot M_{gef.}}.$$

Der Assoziations- oder Polymeriegrad x ist gleich dem reziproken Wert von i:

$$x = \frac{1}{i} = \frac{M_{gef.}}{M_{theor.}} = \frac{p_{theor.}}{p_{beob.}} = \frac{t_{theor.}}{t_{beob.}}.$$

Die experimentelle Handhabung der direkten Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Druck ist wegen der Schwierigkeit der Herstellung der semipermeablen Membranen und wegen der Unbeständigkeit derselben nur in vereinzelten Fällen durchgeführt worden. Da nun die indirekten Methoden (z. B. Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, Dampfdruckerniedrigung) von diesen experimentellen Hemmungen nahezu frei sind, so haben sich die letzteren im chemischen Laboratorium fast durchweg eingebürgert.

An einzelnen Beispielen wollen wir die direkten osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen veranschaulichen.

Kennt man nun den osmotischen Druck p_0, den etwa 1 Mol einer Normalsubstanz in 1 Liter bei 0° ausübt, so ist für einen Stoff, dessen Molekulargewicht M_x unbekannt ist, die Methode der Mol-Gewichtsbestimmung direkt gegeben, wenn wir für a Gramm im Liter den Druck p_1 in Millimetern gemessen haben. Nach der Avogadroschen Regel gilt der Ansatz:

$$a : p_1 = M_x : p_0, \text{ oder}$$

$$M_x = p_0 \cdot \frac{a}{p_1}.$$

Theoretisch beträgt der osmotische Druck p_0 für 1 Mol im Liter bei 0° 22,4 Atm. oder auf den Druck der Quecksilbersäule in Millimeter umgewandelt: $p_0 = 22{,}4 \times 760 = 17\,024$ mm. Das gesuchte Molekulargewicht ist dann

$$M_x = \frac{17024 \cdot a}{p_1{}^0}.$$

Ist p_1 nicht bei 0°, sondern bei t° ermittelt worden, so ist

$p_1^t = p_1^0 (1 + c_1 t) = p_1^0 (1 + 0{,}00367\, t)$, also

$$M_x = 17024 (1 + 0{,}00367\, t) \cdot \frac{a}{p_1^t}.$$

Nach Pfeffer besitzt eine 1 %-Rohrzuckerlösung bei 0° den osmotischen Druck $p^0 = 0{,}651$ Atm. = 495 mm; daraus ergibt sich das Molekulargewicht

$$M_x = \frac{17024 \times 1 \times 10}{495} = 344 \text{ (theoretisch für } C_{12}H_{22}O_{11} = 342).$$

Ausführliche Untersuchungen über den osmotischen Druck und die Molekulargrößen sind an Kolloiden angestellt worden, insbesondere von W. Biltz und seinen Mitarbeitern (B. und A. von Vegesack, Z. physik. Ch. **68**, 357 (1910); **73**, 481 (1910); Biltz, ib. **77**, 91 (1911); **83**, 625 u. 683 (1913); **91**, 705 (1916)), indem zahlreiche Farbstoffe (und Gelatine) osmometrisch studiert wurden, ferner von W. M. Baylíß (Kolloid-Zeitschr. **6**, 23 (1910)) am Kongorot, Moore und Roaf (Biochem. J. **2**, 34 (1906)) und Lillie (Journ. of Physiol. **20**, 127 (1907/8)) an Gelatinelösungen. Einige Beispiele sollen ein Bild von den nach dieser Methode erhaltenen Molekulargrößen geben:

Kongorot, $C_{32}H_{22}N_6(SO_3Na)_2 = 696$, osmot. gef. M = 2333
Gelatine, je nach der Bereitung .... M=(5500—)10900—15500(—31000)
Eiweiß aus Pferdeserum (t = 1—2°) ...... M=57000—50000.

C. Dampfdruckerniedrigungsmethode.

Für die Entwicklung der osmotischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung ist die Dampfdruckerniedrigung der wässerigen Lösungen von maßgebender theoretischer und praktischer Bedeutung gewesen. Bereits 1870 ist von Guldberg (Compt. rend. **70**, 1349) auf Grund der mechanischen Wärmetheorie die Proportionalität zwischen den Erniedrigungen des Gefrierpunktes und Dampfdruckes erkannt worden. Alsdann hatte empirisch 1878 F. M. Raoult (Compt. rend. **87**, 167 (1878)) die Beobachtung gemacht, daß zwischen den Verminderungen des Dampfdruckes wässeriger Lösungen, den Erniedrigungen ihres Gefrierpunktes und den Molekulargewichten der gelösten Stoffe eine enge Beziehung besteht. Diese Beobachtung war (nach Raoults eigenen Worten) der Ausgangspunkt seiner eigenen Untersuchungen über den Erstarrungspunkt der Lösungen überhaupt (Compt. rend. **94—101** (1882—1885)), sowie über die Dampfdrucke ätherischer Lösungen (Z. physik. Ch. **2**, 353 (1888)) und alkoho-

lischer Lösungen (Compt. rend. **107**, 442 (1888)). In verdünnten ätherischen Lösungen ergab die relative Dampfdruckerniedrigung $\frac{f - f'}{f}$, dividiert durch die Anzahl N der Molekeln des nichtflüchtigen Stoffes in 100 Molen der Lösung, einen konstanten Quotienten $\frac{f - f'}{f \cdot N} = 0{,}01$. Im einzelnen schwankten die Konstanten für Elektrolyte und Halbelektrolyte zwischen $K = 0{,}0087$ ($SbCl_3$) bis 0,0105 (Trichloressigsäure), Caprylalkohol gab $K = 0{,}0110$. In alkoholischen Lösungen (nach der statischen Methode bei 78°) wurde dieselbe Konstante $\frac{f - f'}{f \cdot N} = 0{,}0101$ erhalten, wobei die Zahl der Mole N auf 100 Mole Alkohol gewöhnlich $N = 3$ betrug. Die zahlreich gemessenen binären und ternären Salze verhielten sich normal bzw. ergaben $K = 0{,}0098$ (für $KClO_4$) bis 0,0105 (für KSCN) und begründeten damit die irrtümliche Ansicht, daß in alkoholischen Lösungen keine meßbare elektrolytische Dissoziation vorhanden sei.

Andererseits haben nun die Raoultschen experimentellen Befunde und empirischen Regeln in bedeutsamer Weise mitgewirkt bei der Aufstellung und Prüfung der osmotischen Lösungstheorie von J. H. van't Hoff (vgl. Z. physik. Ch. **1**, 493 ff. (1887)). Die theoretische Ableitung der Gesetzmäßigkeiten einerseits zwischen dem osmotischen Druck und andererseits zwischen den charakteristischen physikalischen Eigenschaften der Lösungen nimmt an erster Stelle den Ausgang von der Erniedrigung der Dampfspannung, indem zwischen der letzteren und dem osmotischen Druck thermodynamisch die Beziehungen aufgestellt werden (vgl. Arrhenius, Z. physik. Ch. **3**, 115 (1889); van't Hoff, Berl. Ber. **27**, 11 (1894)).

Neben Raoult haben in experimenteller Hinsicht G. Bredig und W. Will (Berl. Ber. **22**, 1084 (1889)) die Dampfspannungsmethode für alkoholische Lösungen und E. Beckmann (Z. physik. Ch. **4**, 532 (1889)) für ätherische Lösungen vereinfacht und für die Laboratoriumspraxis zugänglich gemacht. In ätherischen und Schwefelkohlenstofflösungen untersuchte dann M. Loeb (Z. physik. Ch. **2**, 696 (1888)) den Molekularzustand des Jods nach dieser Methode und fand einen Unterschied zwischen der braunroten (polymeren) und violetten Lösung.

Eine interessante Anwendung der Dampfdruckmethode machte W. Ramsay (Z. phys. Ch. **3**, 359 (1889)), indem er die Metalle in

Quecksilberlösung beim Siedepunkt auf ihr Molekulargewicht untersuchte.

In Essigsäurelösungen haben Raoult und Recoura (Z. physik. Ch. **5**, 423 (1890)) für die obige Konstante $K = \frac{(f - f') \, 100}{f \cdot N}$ nicht den Wert 1,0 bzw. 0,96—1,09, sondern K = 1,61 experimentell gefunden. J. H. van't Hoff (ib., 425 (1890)) weist aus diesem Anlaß die theoretische Unhaltbarkeit der von Raoult geforderten Konstanz in allen Lösungsmitteln nach, indem er auf seine thermodynamisch abgeleitete Konstante $K = \frac{0{,}02 \, T^2}{w}$ zurückgeht.

Anomale Dampfdruckerniedrigung fand Raoult (Compt. rend. **122**, 946 (1896)) auch in Ameisensäurelösungen, dieselbe wird auf die von Bineau konstatierte abnorme Dampfdichte der Ameisensäure zurückgeführt.

Schon vorher hatte G. Tammann an wässerigen Lösungen von Elektrolyten bei 100° sehr umfangreiche Bestimmungen ausgeführt (Mém. Acad. Sc. St. Petersb. (7) **35** (1887)) und Versuche zur Vereinfachung des Verfahrens durch Ausarbeitung einer dynamischen Methode (Wied. Ann. **33**, 322 (1888)) angestellt. Auf den Vorschlag W. Ostwalds arbeitete dann James Walker (Z. physik. Ch. **2**, 602 (1888)) eine solche genaue dynamische Methode aus.

Dieterici (Wied. Ann. **62**, 616 (1897); **67**, 859 (1899)) hat an einer Reihe anorganischer Verbindungen bei 0° die Dampfdrucke gemessen. Ebenfalls mäßig verdünnte wässerige Lösungen untersuchte A. Smits (Z. physik. Ch. **39**, 385 (1901)) bei 0, 56 und 74°, während W. Biltz (Z. physik. Ch. **40**, 185 (1902)) bei 25° seine Messungen ausführte. Wässerige Seifenlösungen hat A. Smits (Z. physik. Ch. **45**, 611 (1903)) nach der Methode der Dampfspannungserniedrigung bei 0° untersucht. Diese tensimetrische Untersuchung haben trotz der mühsamen Versuche (jeder Versuch beanspruchte mindestens zwei Wochen) J. W. Mc Bain und M. Taylor (ib., **76**, 184 (1911)) an wässerigen Natriumpalmitatlösungen bei 100° wiederholt, — wegen der in der zähen Seifenlösung eingeschlossenen Luft lieferten die Dampfdruck- und die Siedepunktsmethode in ihrer gewöhnlichen Ausführung ganz entstellte Resultate. Durch eine wertvolle Untersuchung von A. A. Noyes und Ch. G. Abbot (Z. physik. Ch. **23**, 56 (1897)) wurde dann die Apparatur verbessert und an ätherischen Lösungen die Richtigkeit der Gasgesetze auch in großen Konzentrationen bestätigt.

In der Folgezeit hat die tensimetrische Methode nur vereinzelt in der Laboratoriumspraxis Anwendung gefunden; infolge der glänzenden Durcharbeitung der Gefrier- und Siedepunktsmethoden durch E. Beckmann hat sie den letztgenannten Methoden die bevorzugte Stellung abtreten müssen.

Neuerdings hat W. Ross Innes (Journ. Chem. Soc. **113**, 410 (1918)) die Dampfdruckmethode zur Bestimmung der Assoziation von Karbonsäuren und Hexadecylalkohol in Benzol und in Äthylalkohol benutzt. In Benzol ergaben sich die Karbonsäuren bimolekular, in Alkohol dagegen auch Phenanthren, Azobenzol, Benzil bimolekular. Innes schließt hieraus, daß die Alkohole und die sog. assoziierenden Medien (Kohlenwasserstoffe u. ä.) aufeinander einen assoziierenden Einfluß ausüben; diese wechselseitige Assoziation zwischen Lösungsmittel und Gelöstem führt Innes auf Ursachen zurück, die elektrischen (nicht chemischen) Charakters sind.

D. Methode der Gefrierpunktserniedrigung (Kryoskopie).

Von F. M. Raoult war aus umfangreichen Beobachtungen meistenteils an nichtwässerigen Lösungen der Erfahrungssatz abgeleitet worden, daß äquimolekulare Mengen verschiedener Stoffe in einem beliebigen Lösungsmittel den Gefrierpunkt des letzteren um den gleichen Betrag erniedrigen. Hieraus ließ sich dann durch den Vergleich eines bekannten Stoffes mit einem unbekannten die Molekulargröße des letzteren ermitteln.

Es ist auch das Verdienst von F. M. Raoult (Ann. phys. chim. (6) **8**, 317 (1886)), auf die Anwendbarkeit der Gefrierpunktsmethode zu Molekulargewichtsbestimmungen ausdrücklich hingewiesen zu haben, indem er als Lösungsmittel Wasser, Essigsäure und Benzol empfahl.

Es waren gewisse Fragen aus der organischen Chemie, welche den ersten Anstoß zur praktischen Verwendung der Raoultschen Regel gaben. Es war die Methode der Gefrierpunktserniedrigungen, welche hierbei von den Chemikern zuallererst geprüft, vereinfacht und für die Bestimmungen des Molekulargewichts im Laboratorium gebrauchsfähig gemacht wurde. Paternò und Nasini (Berl. Ber. **19**, 2527 (1886)) wollten 1. das Verhalten der polymeren Stoffe den Raoultschen Regeln gegenüber untersuchen und 2. die Molekulargewichte von Stoffen bestimmen, deren Formel noch nicht ganz sicher festgestellt ist. V. Meyer und K. Auwers (Berl. Ber. **21**, 701, 536 (1888)) bedurften der Methode beim Studium isomerer Benzildioxime; für E. Beckmann (ib. 766 (1888)) erschien sie zunächst willkommen,

um das Molekulargewicht des vermeintlichen Polymeren des Benzaldoxims festzustellen.

V. Meyer bezeichnet die „Raoultsche Methode der Molekulargewichtsbestimmung" ohne Zweifel als „die bedeutungsvollste Bereicherung, welche der Vorrat an physikalischen Hilfsmitteln, über den die chemische Forschung verfügt, seit der Entdeckung der Dulong-Petitschen Methode der Atomgewichtsbestimmung erfahren hat". Auwers hebt als Nachteil der Methode die zur Anwendung erforderlichen größeren Substanzmengen hervor, findet sie aber als einzig verbleibendes Mittel zur Bestimmung der Molekulargröße trefflich, „sobald es sich nur darum handelt, zwischen irgendeiner Formel und einem Multiplum oder Submultiplum derselben zu entscheiden" (S. 719). Dagegen findet E. Beckmann alle Bedenken gegen die Zuverlässigkeit und leichte Handhabung der Methode als der im Ostwaldschen Laboratorium gemachten Erfahrung widersprechend (l. c. S. 768).

Als experimentelle Grundlage für die Berechnung des Molekulargewichts dienten die Konstanten von Raoult, und zwar für Eisessig K = 39, für Benzol K = 50—49, das gesuchte Molekulargewicht ist dann bei p-Gewichtsprozenten der Lösung und der Depression Δ^0

$$M_{gef.} = \frac{K \cdot p}{\Delta}$$

Hieraus der van't Hoffsche Koeffizient

$$i = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}} = \frac{K_{gef.}}{K_{theor.}}$$

Es ist das Verdienst J. H. van't Hoffs, schon 1885 die theoretische Ableitung der Raoultschen empirischen Konstanten (der „molekularen Gefrierpunktserniedrigungen") gegeben zu haben. Mit Hilfe des umkehrbaren Kreisprozesses erhielt er seine berühmte Gleichung (Z. physik. Ch. **1**, 497 (1887)):

$$K_{theor.} = \frac{0{,}02\,T^2}{w} = \frac{R}{100} \cdot \frac{T^2}{w},$$

d. h. die molekulare Gefrierpunktserniedrigung K ergibt sich aus der Gaskonstante R, der absoluten Schmelztemperatur T und der Schmelzwärme w des Lösungsmittels[1]).

[1]) Kryoskopische Mikromethode: C. Drucker und Schreiner, Biolog. Zentralbl. **33**, 99 (1913). Kryoskopische Mikro-Molekulargewichtsbestimmung mit Kampfer als Lösungsmittel: K. Rast, Berl. Ber. **55**, 1051, 3727 (1922). Nach dem Prinzip der Siedepunktserhöhung, vgl. Fr. Pregl, Die quant. organ. Mikroanalyse, II. Aufl., 194 (1923).

E. Methode der Siedepunktserhöhung (Ebullioskopie).

Die molekulare Siedepunktserhöhung K läßt sich aus folgenden Gleichungen vorausberechnen:

Gleichung	Physikalische Konstanten des Lösungsmittels
1. $K = \frac{R \cdot T^2}{100 \cdot \lambda} = \frac{1{,}985\ T^2}{100\ \lambda}$ Arrhenius-Beckmann[1])	Siedetemperatur T und latente Verdampfungswärme λ.
2. $K = \frac{M}{100} \cdot p \left(\frac{dt}{dp}\right)$ Dieselben, l. c. und $\lambda = \frac{R \cdot T^2}{M \cdot p} \left(\frac{dp}{dt}\right)$ Clausius	M = Molekulargewicht des Lösungsmittels in Dampfform; dt — die der Dampfdruckerniedrigung dp entsprechende Siedepunkterhöhung.
3. $K = 0{,}00097 \cdot M \cdot T$ Beckmann (aus 1. und Troutons Formel $\frac{M \cdot \lambda}{T} = 20{,}7$) 3a. $K = M \cdot T \cdot \frac{1}{479 \log T - 0{,}353\ T}$ Tsakalotos[2])	M = Molekulargewicht des nichtassoziierten Solvens; T = dessen Siedetemperatur bei 760 mm Druck.
4. $K = \frac{0{,}00043\ T^2}{a^2}$ Walden[3])	a^2 = spezifische Kohäsion beim Siedepunkt T (für nichtassoziierte Medien).
5. $K = \frac{0{,}004343 \cdot M \cdot T \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}}$ Beckmann und Liesche[4])	Θ = kritische Temperatur in absoluter Zählung; π = kritischer Druck (auch für assoziierte Medien gültig).
6. Experimentell mit Hilfe eines Stoffes von bekanntem Molekulargewicht m: $K = \frac{m \cdot G \cdot \Delta}{100\,g}$, bzw. $m = \frac{100 \cdot K \cdot g}{\Delta \cdot G}$.	G = Gewicht des Lösungsmittels; g = Gewicht des gelösten Stoffes; Δ = beobachtete Siedepunktserhöhung.

[1]) Z. physik. Ch. 3, 603 (1889); **4**, 550 (1890).
[2]) Compt. rend. **114**, 1104 (1907); Z. physik. Ch. **74**, 145 (1910).
[3]) Z. physik. Ch. **65**, 257 (1909).
[4]) Beckmann und Liesche, Z. physik. Ch. **86**, 344 (1914).

2. Molekulargrößenbestimmung nach dem Verteilungssatz von W. Nernst.

Das Nernstsche Verteilungsgesetz[1]) (1891) besagt: Bei gleicher Temperatur verteilt sich ein Stoff in zwei nur begrenzt sich lösenden Flüssigkeiten so, daß der Quotient der Konzentrationen a und b in beiden Lösungsmitteln konstant ist, wenn der molekulare Zustand des gelösten Stoffes in beiden Flüssigkeiten der gleiche ist. Ist der Zustand in dem einen Solvens monomer, im anderen dagegen bi-, trimolekular oder n-polymer, so ist der Quotient aus der Konzentration a im ersteren Medium und der Quadrat-, Kubik- oder n^{ten} Wurzel, aus der Konzentration b im anderen Medium konstant, d. h. im Falle der Lösung eines momeren Stoffes in Wasser:

monomolekular — dimer im nichtwässrigen Solvens

$$\frac{a}{b} \quad \frac{\;}{b_1} \qquad\qquad \frac{a}{\sqrt{b}} = \frac{a_1}{\sqrt{b_1}}$$

trimer — n-fachpolymer

$$\frac{a}{\sqrt[3]{b}} = \frac{a_1}{\sqrt[3]{b_1}} \text{ oder } \qquad \frac{a}{\sqrt[n]{b}} = \frac{a_1}{\sqrt[n]{b_1}} = \text{konst.}$$

Auf Nernsts Anregung wurde der Verteilungssatz von Roloff (Z. physik. Ch. **13**, 341 (1894)) auch zur Untersuchung chemischer Gleichgewichtszustände benutzt, indem die Anlagerung von Brom zu Bromkalium (Komplexsalz KBr_3) gezeigt werden konnte. Die entsprechende Untersuchung über das System $KJ + J_2 \rightleftarrows KJ_3$ führte A. Jakowkin aus (ib. **20**, 19 (1896)). In gleicher Weise hat der Satz zum Studium der Solvatbildung gedient. Hantzsch und Sebaldt (Z. physik. Ch. **30**, 258 (1899); s. a. **38**, 705 (1901)) haben die wässerigen Ammoniak- und Aminlösungen (gegenüber Benzol, Äther, Chloroform und Toluol) untersucht, eine starke Abhängigkeit des Teilungskoeffizienten von der Temperatur beobachtet und hieraus auf eine Hydratbildung (bei tieferen Temperaturen) geschlossen, z. B. Base $B + H_2O \rightleftarrows BH(OH)$. Ebenso hat W. Smirnoff (ib. **58**, 373 (1907)) aus der Verteilung von $SnCl_4$ zwischen Wasser und Xylol bei wechselnden Temperaturen auf die Bildung von Hydraten $SnCl_4 \cdot (5—3)\, H_2O$ geschlossen.

Zum Nachweis der basischen Natur des Sauerstoffatoms im

[1]) W. Nernst, Z. physik. Ch. 8, 110 (1891); Aulich, ib. 8, 105 (1891); s. auch die Monographie von W. Herz: Der Verteilungssatz (Stuttgart 1909).

System H_2O ← Pikrinsäure + Dimethylpyron → Benzol hat P. Walden (Berl. Ber. **34**, 4191 (1902)) die Verteilungsmethode benutzt (Salzbildung).

Nernst zeigte an den in wässeriger Lösung monomolekularen Stoffen: Essigsäure, Phenol, Benzoesäure, Salizylsäure, daß sie in Benzollösung bimolekular sind und der Gleichung $(St)_2 \rightleftarrows 2\,St$ bzw. der Dissoziationsisotherme $K = \frac{c_1^2}{c_2}$ gehorchen. (Bei der Benzoe- und Salizylsäure ist jedoch zu beachten, daß in wässerigen Lösungen beide Stoffe nach den kryoskopischen Bestimmungen von Turner und Peddle (Journ. Chem. Soc. **99**, 685 (1911)) stark polymerisiert erscheinen, und zwar hat Benzoesäure bei $c = 6{,}09$ das Molekulargewicht $= 235$ (statt 122), Salizylsäure bei $c = 7{,}44$, $M_{gef.} = 238$ (statt 138)).

Mit großer Genauigkeit hat W. S. Hendrixson (Z. anorg. Ch. **13**, 73 (1897)) die Messungen über die Verteilung der Benzoesäure und Salizylsäure zwischen Wasser und Benzol bzw. Chloroform bei 10—40° wiederholt.

J. Livingston, R. Morgan und H. K. Benson (Z. anorg. Ch. **55**, 356 (1907)) haben derartige Verteilungsversuche zwischen Äther (bzw. Benzol) und geschmolzenem $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (bzw. $LiNO_3 \cdot 3\,H_2O$) mit Alkohol und Essigsäure angestellt; für Alkohol und Essigsäure ist in den beiden geschmolzenen Salzen nach dem Verteilungsprinzip das Molekulargewicht dasselbe wie in Wasser, obgleich kryoskopische Messungen in konzentrierten Lösungen zu abnormen Werten geführt hatten. Zwischen Wasser und $CHCl_3$ (bzw. $CHBr_3$) hat C. Drucker (Z. f. Elektroch. **18**, 564 (1912)) mit dem Chlorid bzw. Bromid des Tribenzylmethylammoniums Verteilungsversuche angestellt.

Für die verschiedenen Säuren sind folgende Molekulargrößen durch Verteilungsversuche zwischen Wasser und Solvens gefunden worden:

	Solvens	$M_{gef.}$	Autor
	$CHCl_3$	bimer $(M)_2$	V. Rothmund und Wilsmore, Z. physik. Ch. **40**, 623 (1902).
Essigsäure.	$CHCl_3$ CCl_4	$(M)_2$ bis $(M)_3$; $> (M)_3$	W. Herz u. M. Lewy, Z. f. Elektroch. **11**, 818 (1905).
	Benzol, Toluol, Xylol	$(M)_2$	W. Herz u. H. Fischer, Ber. Ber. **38**, 1138 (1905).
	CS_2 oder $CHBr_3$	$> (M)_2$	W. Werz u. Lewy, l. c.

	Solvens	$M_{gef.}$	Autor
Chloressigsäure	Benzol, Toluol, Xylol	$(M)_2$	W. Herz u. Fischer, l. c.
	$CHBr_3$ oder CS_2, $CHCl_3$ oder CCl_4	$(M)_2$ bis $(M)_3$	W. Herz u. Lewy, l. c.
Pikrinsäure ..	Benzol, Toluol, Xylol	$(M)_2$	W. Herz u. Fischer, l. c.
	$CHCl_3$ oder $CHBr_3$	$(M)_2$	W. Herz u. Lewy, l. c.
Ameisensäure	Äther	M_1 und $(M)_2$	Fr. Auerbach u. Zeglin, Z. physik. Ch. **103**, 200 (1923).

Die Ergebnisse an der Essig- und Chloressigsäure stimmen mit den osmotischen Befunden überein, dagegen steht die Polymerie der Pikrinsäure im Widerspruch mit dem einfachen Molekulargewicht, das die osmotischen Methoden ergeben haben.

Die Essigsäure haben unlängst auch P. Waentig und G. Pescheck (Z. phys. Ch. **93**, 542 (1919)) nach der Verteilungsmethode (gegen Wasser) bei 25⁰ untersucht, die Resultate stimmen nicht ganz mit den obigen Daten überein:

	Gefunden	Osmotisch gefundenes x
in Äther	monomolekular	
„ Benzaldehyd .	monomolekular	
„ CCl_4	bimolekular	(2)
„ $CHCl_3$	vorwiegend bimolekular	2
„ C_6H_6	bi- bis trimolekular	2
„ $C_6H_5 . CH_3$ ...	bi- bis trimolekular	—
„ Nitrobenzol ..	bi- bis trimolekular	1,5—3

In H_2O wurde Essigsäure kryoskopisch vorwiegend als monomolekular gefunden (W. A. Roth, Z. physik. Ch. **43**, 557 (1903)).

In Wasser, Äther und Benzaldehyd erscheint also Essigsäure monomolekular; Waentig und Pescheck nehmen als wahrscheinliche Ursache eine Addition der Säure an das Lösungsmittel an. Da es die O-haltigen Medien sind, welche die monomolekularen Säuren enthalten, könnte an die Betätigung der Vierwertigkeit des Sauerstoffatoms gedacht werden. — Die parallel vermerkten Assoziationsgrade x sind ebullioskopisch (bei Nitrobenzol kryoskopisch) ermittelt worden und stehen im vollen Einklang mit den nach dem Verteilungsprinzip gefundenen Werten.

Aus Verteilungsversuchen von Fr. G. Donnan und W. E. Garner (J. Chem. Soc. **115**, 1325 (1919)) an Lithiumchlorid zwischen Amylalkohol und Wasser ergab sich, daß dieses Salz in Amylalkohol bimer als $(LiCl)_2$ gelöst ist, was mit den ebullioskopischen Befunden übereinstimmt.

Neuerdings hat N. Schilow die Gültigkeitsgrenzen der Verteilungsmethode einer eingehenden experimentellen Untersuchung unterworfen (Schilow und L. Lepin, Z. physik. Ch. **101**, 353 (1922)).

3. Molekulargröße und Diffusionskoeffizient.

Für die Diffusionskoeffizienten D ergibt sich aus E. Rieckes Molekulartheorie der Diffusion (Z. physik. Ch. **6**, 564 (1890)) die Beziehung

$$D = \frac{K}{\sqrt{M}}, \text{ bzw. } D\sqrt{M} = K,$$

d. h. der Diffusionskoeffizient ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht M (s. a. Euler, Wied. Ann. **63**, 273 (1897)). Ist für das betreffende Lösungsmittel der K-Wert bekannt, so kann umgekehrt aus dem Diffusionskoeffizienten das Molekulargewicht M ermittelt werden:

$$M = \frac{K^2}{D^2}.$$

Thovert (Compt. rend. **133**, 1197 (1901); **134**, 564 (1902)) hat für den Proportionalitätsfaktor bei 18° als Mittelwert $MD^2 = 59 = K^2$ gefunden.

Für Nichtelektrolyte (Halogene) in nichtwässerigen Lösungsmitteln zeigte P. Walden (Z. f. Elektroch. XII, 77 (1906)), daß der Ausdruck

$$D \cdot \eta \sqrt{M} = \text{konst.}$$

ist. Durch sehr sorgfältige Messungen an verschiedenen Zuckerarten in wässerigen Lösungen bei 20° prüfte L. W. Öholm (Z. physik. Ch. **70**, 403 (1910)) die Gleichung $D \cdot \sqrt{M} = K$ und fand für K im Durchschnitt bei 20°

$$D\sqrt{M} = 7{,}0 \text{ bzw. } M = \left(\frac{7{,}0}{D}\right)^2,$$

wenn D auf äußerste Verdünnungen extrapoliert ist. Auch schwache Elektrolyte lassen sich noch dieser Regel einordnen, z. B.:

	D_{20}	K =
Essigsäure ...	0,982	7,6
Zitronensäure.	0,508	7,06
Weinsäure ...	0,538	6,56
Traubensäure	0,558	6,86
Nikotin	(0,534)	(6,80)
Dextrin	0,105	$M = (C_6H_{10}O_5)_{27}$

Für Dextrin ergibt sich das Molekulargewicht $M = (C_6H_{10}O_5)_{27}$, wenn $K = 7{,}0$ gesetzt wird.

Für alkoholische Lösungen fand Öholm (1913) den Mittelwert $D\sqrt{M} = K = 5{,}2$, während Thovert (1910) und The Svedberg (1910) in Methylalkohol an Nicht- und Halbelektrolyten $D\sqrt{M} = 12$ fanden.

Für die Farbstoffe in wässeriger Lösung fanden R. O. Herzog und A. Polotzky (Z. physik. Ch. **87**, 486 (1904)) die annähernde Gleichung

$$D = \frac{6{,}3}{\sqrt{M_i}},$$

worin D den Diffusionskoeffizienten bei ca. 7° und M_i das Molekulargewicht des Farbstoffions bedeuten. Umgekehrt kann man dann den Assoziationsgrad x der polymer (kolloiddispers) gelösten Farbstoffmolekeln annähernd berechnen, da

$$x = \frac{6{,}3^2}{D^2 \cdot M_i}$$

ist. Folgende Assoziationsgrade x wurden gefunden:

	x =		x =
Kongorot ...	13,5	Neutralrot ..	3,7
Primulin	9,19	Nilblau	2,9
Thiazolgelb ..	8	Rhodamin ..	2,7
Säureviolett .	3,2	Ponceau 3 R	2,7

A. Einstein (Z. f. Elektroch. **14**, 235 (1908)) hat für die Diffusion einer Molekel, die als groß gegenüber den Molekeln des Lösungsmittels betrachtet werden kann, die Gleichung

$$D = \frac{R \cdot T}{6\pi N} \cdot \frac{1}{\eta \cdot \varrho}$$

abgeleitet. R. O. Herzog (Z. f. Elektroch. **16**, 1003 (1910)) hat sie für wässerige Lösungen umgeformt und findet für den Diffusionskoeffizienten bei 20° den Ausdruck

$$M = \frac{11{,}64}{D^3 \cdot v},$$

wenn v das spezifische Volumen des gelösten Stoffes mit dem Molekulargewicht M ist. Mit ihrer Hilfe findet Herzog folgende Molekulargewichte:

	$M_{theor.}$	D_{20^0}		$M = \frac{11,64}{D^3 \cdot v}$	$M = \left(\frac{7,0}{D}\right)^2$
Arabinose............	160	0,540	0,618	120	168
Rohrzucker	342	0,382	0,630	332	336
Milchzucker	342	0,377	0,656	331	345
Maltose..............	342	0,373	0,667	336	352
Raffinose (wasserfrei) .	504	0,316	0,666	553	491
Eiweiß (Ovalbumin) ..	?	0,059	0,777	73000	14070

Zum Vergleich haben wir die Molekulargewichte auch nach der einfachen Formel $M = \left(\frac{7,0}{D}\right)^2$ berechnet, — die Überlegenheit der letzteren ist augenscheinlich. Beide Gleichungen können aber zur angenäherten Ermittlung der Molekulargrößen von Kolloiden oder hochmolekularen Stoffen schätzenswerte Dienste leisten.

4. Nernsts Methode der Löslichkeitserniedrigung.

Diese von W. Nernst[1]) geschaffene Methode hat bisher nur vereinzelt eine Verwendung gefunden; nachdem F. W. Küster[2]), ausführlich A. Tolloczko[3]) ihre Brauchbarkeit sowohl für verdünnte als auch konzentrierte Lösungen dargetan haben, verdient sie eine größere Verbreitung. H. J. M. Creighton[4]) benutzte sie, um die Molekulargröße von Bromkampfer in Benzoesäureäthylester zu ermitteln, — Bromkampfer war hier bimolekular gelöst im Gegensatz zu dem monomolekularen Zustand in Acetophenonlösung.

5. Das Verfahren von Dolezalek.

Den soeben kurz skizzierten klassischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe wollen wir noch das Verfahren von Dolezalek anreihen, welches, von anderen Grundlagen ausgehend, bisher eine relativ beschränkte Anwendung gefunden hat. Dolezalek deutet die Abweichungen der Flüssigkeitsgemische — um solche handelt es sich hauptsächlich — von der Mischungsregel 1. durch die Bildung von Solvaten, wenn bei der Bildung des Gemisches Wärme frei wird, 2. durch das Vorhandensein und die Dissoziation von Poly-

[1]) W. Nernst, Z. physik. Ch. **6**, 1 (1890); s. a. Theoret. Chemie, 8.—10. Aufl. 307 (1921).
[2]) Küster, Berl. Ber. **27**, 324, 328 (1894).
[3]) Tolloczko, Z. physik. Ch. **20**, 389 (1896).
[4]) Creighton, ib. **81**, 548 (1913).

meren (Bi- und Trimolen der reinen Flüssigkeit), wenn beim Mischen negative Wärmetönung auftritt.

Dolezalek (Z. f. physik. Ch. **64**, 737 (1908) und **71**, 191 (1910)) hat nun das folgende Gesetz für Lösungen aufgestellt: Der Dampfdruck einer Molekülgattung in einem Gemisch beliebiger Konzentration ist proportional dem Molenbruch dieser Molekülgattung.

Unter Molenbruch ist hier das Verhältnis der Molekülzahl der betreffenden Gattung zur Gesamtzahl der vorhandenen Molekeln zu verstehen. Ist z. B. in dem Gemisch ein Stoff A und ein Stoff B vorhanden, wobei der erstere Stoff z_I einfache und z_{II} Doppelmolekeln enthält, während der andere Stoff aus ξ_I einfachen Molekeln besteht, so ist der Molenbruch der Monomolekel von A

$$x = \frac{z_I}{z_I + z_{II} + \xi_I}.$$

Das Dolezaleksche Gesetz lautet dann: $p = p_0'x$ (p_0' bedeutet den Dampfdruck einer Flüssigkeit, die nur aus (Mono-) Molekeln des Stoffes A besteht). (H. G. Möller, Z. physik. Ch. **69**, 449 (1908); Dolezalek und Schulze, ib. **83**, 45 (1913); **97**, 388 (1921); Dolezalek und Speidel, ib. **95**, 385 (1920); s. a. K. Herrmann, Z. f. angew. Ch. **35**, 349, 353 (1922)).

Nach dem Verfahren von Dolezalek erweisen sich als polymer oder assoziiert auch Molekeln solcher Flüssigkeiten, die z. B. im homogenen Zustande nach dem Ramsay-Shieldsschen Verfahren bzw. in Lösungen nach den osmotischen Methoden in normalen Molekeln vorkommen, z. B.

Gegenkomponente des Gemisches	Assoziationsgrad	Autor
Toluol, $C_6H_5CH_3$	bei 20° C bis zu 50%, bei 60° monomolekular	
Chloroform, $CHCl_3$	bei 5° assoziiert	Schulze, Z. physik. Ch **95**, 277.
Bromoform, $CHBr_3$, rein ..	bei 25° zu 65% bimolekular	Dolezalek-Schulze, ib. **98**, 428.
Schwefelkohlenstoff, CS_2 ..	stark assoziiert	ib. **95**, 278.
Äthylacetat, $CH_3COOC_2H_5$	zu 28% bimolekular	Möller, ib. **69**, 453 (1908) **95**, 278.
Aceton, CH_3COCH_3	bei 20° bimolekular	ib. **95**, 278; **97**, 409, 416.
Äthyljodid, C_2H_5J (neben Äthylacetat)	zu 62% trimolekular	Möller, ib. **69**, 453.

IV. TEIL.

Die nach den osmotischen Methoden gefundenen Molekulargewichte gelöster Elektrolyte (Salze, Säuren und Basen).

I. Abteilung: Molekulargrößen in organischen Lösungsmitteln.
II. Abteilung: Molekulargrößen in anorganischen nichtwässerigen Lösungsmitteln.

I. ABTEILUNG.

Molekulargrössen in organischen Lösungsmitteln.

I. Gruppe. Alkohole.

Unter den organischen Lösungsmitteln stehen die Alkohole ROH dem Lösungsmittel Wasser HOH am nächsten, sowohl der chemischen Konstitution, als auch der lösenden Kraft (für anorganische Salze) nach. Als Flüssigkeiten bilden sie assoziierte Molekeln, ähneln also wiederum dem Wasser. Und so begann das Studium der Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungen mit den alkoholischen Lösungen, welche zugleich als Prüfstein für die Anwendbarkeit und Gültigkeit der Theorien von van't Hoff und Arrhenius dienen sollten. Die ältesten Untersuchungen von Kerler, Wölfer, Schlamp, Andrews und Ende u. a. reichen bis auf das Jahr 1894 zurück, tragen deutlich den Stempel jener Sturmperiode der modernen physikalischen Chemie und sind als historische Dokumente wertvoll.

Inzwischen haben die Lösungstheorien ihre führende Stellung sich erobert; die Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen sind — insbesondere durch die unermüdliche und erfinderische Arbeit von E. Beckmann — immer weiter um- und ausgestaltet, verbessert und verfeinert worden, doch merkwürdigerweise sind jene ersten und ältesten Molekulargewichtsbestimmungen in den Alkoholen ohne

Revision und Ergänzung geblieben. Und doch tun vergleichende Präzisionsmessungen, z. B. für verschieden gebaute Salze, in der Reihe der homologen Alkohole, dringend not. Nur H. C. Jones hat für eine Reihe von binären Salzen in den beiden ersten Vertretern der Alkoholgruppe, jedoch nur für wenige Konzentrationen, solche Präzisionsmessungen ausgeführt (1899).

1. Methylalkohol, CH_3OH.

Für die methylalkoholischen Salzlösungen sind die meisten ebullioskopisch ermittelten Molekulargewichte durch Kerler (Dissertation, Erlangen 1894), Salvadori (Gazz. chim. 26, I, 237 (1896)) und Jones (Z. physik. Ch. **31**, 114 (1899)) erbracht worden.

Die Siedekonstante betrug: $K = 8{,}7$ (Kerler), 8,4 (Jones), 9,2 (Parisek-Šulc), 9,28 (Salvadori). Dichte beim Siedepunkt: $d = 0{,}748$.

Schon die große Unstimmigkeit in den Zahlengrößen der Siedekonstante ($K = 8{,}4$ bis 9,3) fordert zur Nachprüfung derselben und Ermittlung von zuverlässigen Werten für die Molekulargewichte heraus. Nach der theoretischen Formel von van't Hoff ist $K = \frac{0{,}02\,T^2}{\lambda}$. Die experimentell ermittelten Verdampfungswärmen schwanken meist um $\lambda = 262$. Bei einem Siedepunkte $= 67^0$ errechnet sich dann

$$K = \frac{0{,}02\,(67 + 273)^2}{262} = 8{,}8.$$

Methylalkohol steht als Lösungs- und disgregierendes Mittel dem Wasser am nächsten; seine Dielektrizitätskonstante ist $\varepsilon_{20} = 31{,}2$ (Abegg) bzw. 35,4 (Landolt).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$		Zugehörige Konzentration c g auf 100 g Solvens
LiCl[1] .	42,5	23	1,82	0,55 (v = 10,3)
„ [1] .	42,5	26	1,62	1,66
„ [1] .	42,5	27	1,54	3,41
„ [2] .	42,5	35	1,22	1,49
„ [2] .	42,5	31	1,37	3,73
NaBr[2]	103	74	1,39	1,13

[1]) Salvadori Gazz. chim. 26, I, 237 (1896).

[2]) Kerler, Dissertation (Erlangen 1894).

	M_{the}	$M_{gef.}$		Zugehörige Konzentration c g auf 100 g Solvens
NaBr[1])	103	65	1,59	5,5
„ [2])	103	65	1,58	2,13
NaJ[3]) .	149,9	92	1,63	2,57
„ [3]) .	149,9	98—102	1,53—1,47	1,82—5,21
KBr[3]) .	119,1	79	1,50	1,6
KJ[3]) ..	166	110	1,51	3,15
	166	141	1,39	3,34 (v = ca. 7 l)
„ [1])	166	156	1,07	1,36 (v = ca. 16 l)
„ [1])	166	124	1,34	5,60 (v = ca. 4 l)
NH_4Br[2]) ...	98	66	1,48	2,35
CH_3COOK[2])	98,2	71	1,38	1,3
CH_3COONa[2])	82,1	60	1,36	1,79
$Ca(NO_3)_2$[2]) ..	164,1	143	1,15	2,35
„ [3])	164,1	138—138	1,19	1,20—2,63
Na-Salz des Camphokarbonsäuremethyls[4])	232	120—117	1,93—1,98	6,7—5,2
Camphokarbonsäure[5])	196	194—205	1	—
Na-Methylat, CH_3ONa[6]) ...	54	52—51	1,04	
Wasser, H_2O[7])	18	19,3—21,3	< 1	3,3—5,4
$CoCl_2$[8])	130	93—120	1,4—1,08	1—4
$NiCl_2$[8])	129,3	67—103	1,94—1,22	1—9
$CuCl_2$[8])	134	110—116	1,18—1,15	1—4
$MnCl_2$[8])	125,8	77—100	1,63—1,26	1—4
$HgCl_2$[8])	276	238—264	1,14—1,01	4—21
$MoO(OH)_2Cl_2$[9])	217	101—122	2	
$NiSO_4 . 6H_2O$ bzw. $7H_2O$[10])	—	—		
J_2, Lösung braun gefärbt[11])	254	193—213 korrig.	—	4,15—13,74
Lithium-Dimethylviolurat[12])	191	99—118		2,4—4,4
$N(C_2H_5)_4J$[13])	257	188—208	1,37—1,24	3,78—8,87

Kerler, Dissertàtion (Erlangen 1894).
Jones, Z. physik. Ch. **31**, 114 (1899).
Jones und Kreider, Amer. Chem. Journ. **45**, 308 (1911).
Brühl und Schroeder, Berl. Ber. **37**, 2515 (1904).
Brühl, Z. physik. Ch. **50**, 36 (1904).
Vorländer und v. Schilling, Berl. Ber. **32**, 1876 (1899).
F. Jost, Berl. Ber. **39**, 4327 (1906).
[8]) Salvadori, Gazz. chim. 26, I, 237 (1896).
[9]) Vandenberghe, Z. anorg. Ch. **10**, 47 (1895).
[10]) Lobry de Bruyn und Jungius, Rec. Trav. P.-B. **22**, 424 (1903).
[11]) E. Beckmann, Z. physik. Ch. **17**, 117 (1906). K = 8,5.
[12]) A. Hantzsch und R. Robison, Berl. Ber. **43**, 61 (1910). K = 8,8.
[13]) P. Walden, Z. physik. Ch. **55**, 283 (1906). K = 8,4.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	i_s	Zugehörige Konzentration c g auf 100 g Solvens
Grünes $CrCl_3 . 6H_2O$[1]	267	44,2—51	6,04—5,2	0,5—1,58
Violettes Chromchlorid, $[Cr(OH_2)_6]^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3'''$[2]	267	60—54,7	> 4	1,1—2,2
Grünes Chromchlorid, $[Cr(OH_2)_4Cl_2]^{\cdot}Cl'$[2]	267	33,4—33,1	8	2,1—4,4

In beiden Chromchloriden ist das Wasser verschieden gebunden, im grünen scheint es aus der inneren Koordinationssphäre durch CH_3OH-Molekeln verdrängt worden zu sein. Beim Kochen der violetten Lösung tritt ein Übergang in grün ein, also findet auch hier eine partielle Solvatisierung (wie beim grünen Salz) statt.

Aus dieser Tabelle entnehmen wir folgende allgemeinen Schlüsse:

1. Sämtliche untersuchten (binären, ternären und quaternären) Salze ergeben in methylalkoholischer Lösung ein kleineres Molekulargewicht, als theoretisch der einfachsten Formel entspricht: sie sind daher mehr oder weniger dissoziiert.
2. Die Dissoziation zeigt nun, mit den Verhältnissen in wässeriger Lösung verglichen, gewisse Anomalien: während die mannigfachen Halogensalze der Alkalimetalle in Wasser nahezu gleich stark in Ionen zerfallen sind (bei v = 10 etwa 86 bis 88%), schwankt in den methylalkoholischen Lösungen der Dissoziationsgrad zwischen 36—72% (bis 98%), je nach der Natur des Kations und Anions.
3. Die Werte für i_s lassen sich ihrerseits in die folgende Reihe ordnen, welche die Dissoziationstendenz der einzelnen Ionen widerspiegelt und den für die Löslichkeit aufgestellten Regelmäßigkeiten sich annähert:

v = 51	NH_4	K	Na	Li	v = 101	Cu	Hg	Co	Mn	Ni
CH_3COO	—	< 0,38	0,36	—	Cl_2 ..	1,18	1,23	1,4	1,63	1,81
Cl	—	—	—	ca. 1,7						
Br	1,48	1,49	1,58	—						
J	—	1,51	1,63 (1,50)	—						

[1]) Piccini, Z. anorg. Ch. **8**, 119 (1895).
[2]) F. Jost, Berl. Ber. **39**, 4328 (1907). Vgl. Piccini Anm. 1.

4. Die binären Salze sind bei gleicher Konzentration (v = 5) weit erheblicher dissoziiert als die ternären: während die ersteren bis zu 50% in Ionen gespalten sind, sind die letzteren meist nur zu 10% dissoziiert.
5. Bei einer Verdünnung von v = 5 l beträgt die Dissoziation der binären Salze etwa 50% und darüber hinaus, wobei sie für die verschiedenen Salze nach demselben additiven Schema sich verändert wie die Löslichkeit: sowohl in den Horizontal- als auch Vertikalreihen steigt die Dissoziation und auch die Löslichkeit.
6. Die aus den bisherigen Messungen erhaltenen Zahlenwerte für die Spaltung (Ionendissoziation und Depolymerisation) der Körper können nicht als einwandfrei betrachtet werden, da die benutzte Grundkonstante (K = 8,4—9,3) bei den einzelnen Beobachtern schwankte.
7. Die zur Polymerie (Assoziation) neigenden schlechten Elektrolyte, wie z. B. Alkohole, Phenole, Karbonsäuren, sind in Methylalkohol monomolekular gelöst.

2. Äthylalkohol, C_2H_5OH.

Als ebullioskopisches Lösungsmittel hat Äthylalkohol eine ausgedehnte Verwendung gefunden. Die molekulare Siedepunktserhöhung ist experimentell von E. Beckmann bestimmt worden: K = 11,5. Snethlage (Z. physik. Ch. **90**, 13 (1915)) fand bei einer Neubestimmung mit Salizylsäure K = 12,0.

Theoretisch führt die Gleichung $K = \frac{0,02\,T^2}{}$ zu Werten, die etwas höher liegen, und zwar 11,8—12,1. Die älteren Messungen betreffen keinen absolut entwässerten Alkohol, — beachtet man noch die Hygroskopizität dieses Mediums, so wäre eine Neubestimmung der Konstanten K empfehlenswert. Der Siedepunkt ist 78,8°; $d_{78} = 0,738$ (Schiff); die Dielektrizitätskonstante ist $\varepsilon_{20} = 25,8$ (Abegg und Seitz). Eine Nachprüfung der Konstante wurde auf verschiedene Drucke bzw. Siedetemperaturen zwischen t = 90—18° ausgedehnt (C. Drucker, Z. physik. Ch. **74**, 612 (1910), sowie E. Beckmann und O. Liesche, ib. **88**, 23 (1914)). Für den normalen Siedepunkt 78,4° wurde ermittelt K = 11,2 (Drucker), 12,0 (Beckmann-Liesche, l. c.; s. a. Z. physik. Ch. **86**, 346 (1914)).

Siedepunktskonstante $K = 11{,}5$, $d_{78/4} = 0{,}738$.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	$i_s = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$	Zugehörige Konzentrat. c Gramm auf 100 g Solvens
I. LiCl[1])	42,5	32-37-38,8*)	1,33-1,15-1,09	4,6—0,8—0
„ [2])	42,5	33—30,7	1,29	1,66—3,38
„ [3])	42,5	34,0—29,2	1,25—1,46	2,24—4,07
LiBr[3]) .	86,86	62-61-57,7*)	1,39—1,51	4,01—7,73
LiJ[3]) ..	133,86	100,7—98,8*)	1,33—1,36	5,7—11,0
$LiNO_3$[3])	68,95	53,8—56,7	1,28—1,22	2,82—5,65

Die Halogenide (nicht das Nitrat) des Lithiums zeigen die anomale Abnahme von M mit zunehmender Konzentration, d. h. $i = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$ wächst mit abnehmender Verdünnung (Solvatbildung).

NaBr[4])	103	82	1,26	0,6
NaJ[1]) .	149,9	118→121*)	1,27→1,24*)	5,0→0*)
„ [4]) .	149,9	113	1,32	1,7
KJ[5]) .	166	130→131	1,27	3,08→1,8
	166	133	1,25	1,25
Jod, JJ[6]).	254	241—235	—	3,22—11,85
NH_4Br[4]) .	98	81,7	1,20	2,2
II. $Ca(NO_3)_2$[4])	164,1	158	1,04	1,6
$CuCl_2$ wasserfrei (rein grüne Lösung)[7])	134	133→135	1,01→0,99	1,7→3,6
$CoCl_2$[8])	130	140→143	0,93→0,91	0,14→0,46
„ [9])	130	131—155	1→0,84	V = 13,3—8,1
$HgCl_2$[8]) .	271	288→270	0,94→1,0	1,1→1,5
„ [6]) .	271	271→264*)	1,0→1,03*)	30→0*)
„ [10])	271	265→269	1,02→1,01	10,9→3,4
„ [11])	271	275	0,99	12,7
CdJ_2[6])	366	361→345*)	1,01→1,06	19,5→0*)
	366	356	1,03	6,75

*) Extrapoliert auf unendliche Verdünnung.
[1]) Beckmann, Z. physik. Ch. **6**, 453 (1890).
[2]) Landsberger, Berl. Ber. **31**, 470 (1898). K = 11,5.
[3]) Turner und Bissett, Journ. Chem. Soc. **105**, 1777 (1914).
[4]) Jones, Z. physik. Ch. **31**, 133 (1899). K = 11,5.
[5]) Jones und King, Amer. Chem. J. **19**, 755 (1897).
[6]) Beckmann, Z. physik. Ch. **17**, 117 (1906). K = 11,5.
[7]) Ley, Z. physik. Ch. **22**, 81 (1897). K = 11,5.
[8]) Donnan und Bissett, Journ. Chem. Soc. **81**, 943 (1902).
[9]) Kreider, Amer. Chem. J. **42**, 84 (1909).
[10]) Sakurai, Journ. Chem. Soc. **61**, 999 (1892).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	$i_s = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$	Zugehörige Konzentrat. c Gramm auf 100 g Solvens
CdJ_2 [1]	366	317	1,16	5,54
HgJ_2 [2]	454	428	1,06	ca. 2
III. $FeCl_3$ [3]	162,5	156,6→162	1,04→1,0	2,9→10,1
[4]	162,5	195→163	0,83→1,0	2,37→11,6
		(Chemische Reaktion?)		
$AlCl_3$ [5]				
$CrCl_3 . 6 H_2O$ [6]	267	ca. 228	1,17	
$MoO(OH)_2Cl_2$ [7].......	217	160—182	> 1	
$(MoCl_2)_3 = Mo_3Cl_6$ [8] ..	501	526—513	(polymer)	1—2
$CeCl_3$ [9]	246,5	233—230	—	4,7—1,08
$LaCl_3 . 2 C_2H_5OH$ [10] ..	336,5	360—394	—	4,8—9,6
$PrCl_3$ [11]	—	—	—	—
$DiCl_3 . 3 C_2H_5OH$ [12] ..	386,5	384—401	—	3—9
$NdCl_3$ [13]	250	248—230	—	
Thalloacetylacetonat, $TlC_5H_2O_2$ (? W.) [14]	303	314	—	

Binäre Salze, Säuren und Basen.

Methyl-phenyl-acridonium-Haloide, $\left[C_6H_5C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle N\cdot CH_3\right]\cdot X$

X = Cl, Br und J.

	M_{the}	$M_{gef.}$		Gramm pro 100 g Solvens
Chlorid [15].	305,5	263	1,16	3,32
Bromid [15]	350	341	1,03	5,19
Jodid [15] ..	397	362	1,10	5,67

[1]) Landsberger, l. c.; s. a. Z. anorg. Ch. **17**, 440 (1898).
[2]) Herz und Knoch, Z. anorg. Ch. **46**, 460 (1905).
[3]) Muller, Compt. rend. **118**, 645 (1894).
[4]) Beckmann, Z. physik. Ch. **46**, 861 (1903).
[5]) Scheinbar einfach (Muller, l. c.), jedoch chemische Reaktion (H. Biltz).
[6]) Piccini, Z. anorg. Ch. **8**, 117 (1895).
[7]) Vandenberghe, Z. anorg. Ch. **10**, 47 (1895).
[8]) Muthmann und Nagel, Berl. Ber. **31**, 2009 (1898).
[9]) Muthmann, Berl. Ber. **31**, 1835 (1898).
[10]) W. Biltz, Lieb. Ann. **331**, 348 (1904). K = 11,7.
[11]) Brauner, Ch. Zentralbl. 1901, I, 1036.
[12]) W. Biltz, l. c., 342.
[13]) Matignon, Compt. rend. **133**, 289 (1901).
[14]) Kurowski, Berl. Ber. **43**, 1078 (1905).
[15]) Hantzsch und Leupold, Berl. Ber. **42**, 76 ff. (1909).

	M_{the}	$M_{gef.}$		Gramm pro 100 g Solvens
Methylisochinolinium-jodid[1]	271	256	1,06	4,68
Methyl-chinolinium-jodid[2]	271	277	0,98	8,97
$N(C_2H_5)_4J$[3]	257	230—203	1,12—1,27	3,6—1,5

Turner und Pollard (J. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914) haben folgende Salze untersucht:

$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	109,6	117,6—111,6	schwach assoz.	164,4—51,2*)
$N(C_2H_5)_3HCl$	137,6	124—126,5	dissoz.	94,4—37,4
$N(C_2H_5)_3 . HBr$........	182	192—171	assoz.-dissoz.	121,9—34,4
$N(C_2H_5)_3 . HJ$	229	272,6—250	assoz.	81,4—23,7
$N(C_2H_5)_4Cl$	165,6	146,3—150,8	dissoz.	54,5—21,8
$N(C_2H_5)_4Br$	210,1	186,7—177,1	dissoz.	39,8—10,66
$N(C_2H_5)_4J$	257,1	319—252	assoz.	49,75—21,76
$N(C_3H_7)_4J$............	313,1	325,9—290	assoz.-dissoz.	47,9—14,85
$N(C_3H_7)_4NO_3$	248,4	230,8—219,4	dissoz.	67,79—21,4
$(C_4H_9)NH_2 \cdot HCl$ iso ...	109,6	116,4—110,6	schwach assoz.	163,6—29,2
$C_6H_5NH(C_2H_5) \cdot HCl$ ...	157,6	192,8—169,2	assoz.	96,56—30,3
$C_9H_7N\ C_2H_5J$	285	360—291	assoz.	39,15—13,5

Folgende Werte für die Assoziation x bei v = 4 entnehmen wir den Messungen Turners:

	x =		
$N(C_4H_9)H_3Cl$	1,00	$N(C_2H_5)_4Cl$....	0,91
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1,00	$N(C_2H_5)_4Br$ ..	0,89
$N(C_2H_5)_3HCl$	0,91	$N(C_2H_5)_4J$ ...	0,99
$N(C_2H_5)_3HBr$	0,94	$N(C_3H_7)_4J$	0,98 (i = 1,02)
$N(C_2H_5)_3HJ$	1,08	$N(C_3H_7)_4NO_3$.	0,89
$N(C_2H_5)(C_6H_5)H_2Cl$	1,06	$C_9H_7N \cdot C_2H_5J$	1,12

Aus dieser kleinen Zusammenstellung erhellt die meist geringe Ionenspaltung dieser typischen binären Salze. Die ebullioskopischen Daten für den Dissoziationsgrad $\alpha = (i - 1)$ sind jedoch durch zwei gleichzeitig wirkende Faktoren entstellt, indem neben der Ionenspaltung noch eine Assoziation (Polymerie) und Solvatation Platz greift. Die Assoziation der Salzmolekeln tritt uns besonders bei den Jodiden in größeren Konzentrationen entgegen, sie kann daher eine

*) Die Konzentration bedeutet hier Milligramm-Mole auf 100 g Lösungsmittel.
[1]) Hantzsch und Leupold, Berl. Ber. **42**, 76 ff. (1909).
[2]) Trickler, Journ. Chem. Soc. **95**, 922 (1909).
[3]) Walden, Z. physik. Ch. **55**, 284 (1906).

Zwischenionenbildung verursachen. Die Solvatation erkennen wir daran, daß die Molekulargröße mit zunehmender Verdünnung (oder abnehmender Konzentration) zunimmt oder nur wenig sich verändert (vgl. $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$, $N(C_2H_5)_4Cl$). Feste Solvate oder Salze mit „Kristallalkohol" sind vielfach isoliert worden, so bei den Li-Salzen (s. o.) von Turner und Bissett, z. B. $LiBr \cdot 4C_2H_5OH$ bzw. $3CH_3OH$; $LiJ \cdot 4C_2H_5OH$ (bzw. $3CH_3OH$), von B. Menschutkin: $CaCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ (bzw. 3 und $4CH_3OH$) usw.; $CoCl_2 \cdot 2CH_3OH$ (A. Benrath); $AlCl_3 \cdot 4C_2H_5OH$ (Perrier und Pouget) u. ä.

Konst. $K = 12{,}0$ (H. C. S. Snethlage, Z. physik. Ch. **90**, 14, (1915)).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration	$i_{ebull.} = \frac{M_{th.}}{M_{gf.}}$	$i = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} + 1$
Salzsaures Piperidin	121	115—134	0,075—0,3-norm.	ca. 1,06 für 0,075 norm.	1,25 für 0,075 norm. Lösung
Salpetersaures Piperidin ...	148	141—182	0,075—0,225-norm.		
Salzsaures Diäthylamin ..	110	103—129	0,075—0,30-norm.		
Salzsaures Anilin	130	128—146	0,15—0,30-norm.		
$CHCl_2COONa$ ..	151	145—189	0,075—0,30-norm.		
Sulfosalizylsäure	218	205—206	0,075—0,225-norm.	1,06	1,35
Salizylsäure ...	138	138	0,075—0,30-norm.	1,0	> 1,0

Die Unstimmigkeit der beiden Gruppen von i-Werten für die gleiche Konzentration (0,075 norm.) ist schwerlich ganz auf die Temperaturunterschiede (Siedepunkt u. 25°) zurückzuführen, sie beruht hauptsächlich auf der Polymerie der Salzmolekeln. Die Molekulargewichte der Säuren sind von der Konzentration unabhängig. Aus dieser Konstanz der ebullioskopischen Molekulargewichte der Säuren bei veränderlicher Konzentration zog Snethlage (l. c.) den Schluß, daß die Säuremolekeln als solche und nicht die H'-Ionen als Katalysator wirken bzw. die Säuremolekeln in verdünnteren Lösungen im nichtdissoziierten Zustande sich befinden.

Farbstoffe.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration	
Rosanilinchlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_3Cl$	337	331—344	2,22—6,72	∼ 1
Methylviolett, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2C[C_6H_4N(CH_3)_2Cl]$ ...	408	404—421	2,46—10,55	∼ 1
Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3SCl$	320	321—343	2,44—6,30	∼ 1

F. Krafft, Berl. Ber. **32**, 1610 (1898).

Die Salze der Farbstoffbasen sowie die nachher aufgeführten Alkalisalze der hochmolekularen Fettsäuren (Seifen) sind in alkoholischen Lösungen ebullioskopisch als normale Molekeln gelöst. Da die Lösungen eine meßbare Leitfähigkeit zeigen, so ist zugleich Ionenspaltung vorhanden und das normale Molekulargewicht wird durch die Ausgleichwirkung zwischen Polymerie und Ionenspaltung vorgetäuscht. Mit zunehmender Konzentration wird der Effekt der Polymerisation vorwalten bzw. die Ionenspaltung überlagern, das scheinbare Molekulargewicht wird daher den theoretischen Wert überragen. Die Versuche bestätigen diese Annahme. In wässerigen Lösungen sind die genannten Stoffe schwer löslich und ihr Verhalten erinnert an dasjenige der Stoffe im kolloidalen Zustande. —

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration	i =
Natriumäthylat, C_2H_5ONa ...	= 68	(81—)62—61	(0,946-)1,003-2,85	1,1
Mononatriummalonsäureäthylester, $NaCH(COOC_2H_5)_2$ ..	=182	170-174-204	2,082—5,44—6,13	1,06—0,89
Dinatriummalonsäureester, $NaCNa(COOC_2H_5)_2$	=204	ca. 120—100	2,545—8,73	1,7—2,0
Mononatriumazetessigester, $CH_3COCHNaCOOC_2H_5$	=152	169—179	1,237—4,423	0,90—0,85
Dinatriumazetessigester, $CH_3COCNa_2COOC_2H_5$	=174	90—86	2,257—6,15	1,9—2,0

D. Vorländer u. R. v. Schilling, Berl. Ber. **32**, 1876 (1899); s. a. **36**, 269 (1903).

Die Dissoziation des Natriumäthylats ist also sehr gering, ebenso diejenige des Mononatriummalonsäureesters, während Mononatriumacetessigester schwach assoziiert erscheint. Die Dinatriumester sind dagegen praktisch vollständig zerfallen in die Komponenten: Mononatriumester + C_2H_5ONa.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration
Kaliumformiat, $HCOOK$	84,2	87,6	3,6
Kaliumazetat, CH_3COOK	98,2	93,3—96,7	1,88—6,17
Na-Heptylat, $C_6H_{13}COONa$ ...	152,2	180	2,9
K-Heptylat, $C_6H_{13}COOK$.....	168,3	153,7—156,5	6,04—14,9
Na-Laurinat, $C_{11}H_{23}COONa$ ..	222,3	237	3,05
Na-Myristat, $C_{13}H_{27}COONa$...	250,3	253	2,5
Na-Palmitat, $C_{15}H_{31}COONa$ ..	278,4	283	1,8
Na-Oleat, $C_{17}H_{33}COONa$	304,4	301—346	3,4—8,2
K-Oleat, $C_{17}H_{33}COOK$	320	347	10,7

F. Krafft, Berl. Ber. **32**, 1594 (1899).

Mit Ausnahme von Kaliumazetat und Kaliumheptylat (welche eine sehr geringe Dissoziation zeigen) sind alle untersuchten Salze als schwach assoziiert anzusprechen.

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentration	
Kaliumoleat[1])	320,5	302—312	4,518—36,8	≥ 1
Ölsäure[1])	282,3	im Mittel 287	2,3—5,5	∾ 1

Kaliumoleat + Ölsäure vereinigen sich nur zum geringen Betrage miteinander.

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentration
CH_3COOK[2])	98,2	95—101—96	7,1—6,44—1,66
„ [3])	98,2	85,4	1,47
„ [4])	98,2	89,4—102	6—10,9
CH_3COONa[5])	82,1	81—82	1,0—2,1
„ [3])	82,1	71	1,0
K-Salizylat, $C_6H_4(OH)COOK$[6]) ..	176	165	
K-Salizylat, $(C_6H_4(OH)COO)_2HK$[6])	314	164—174	
Basen:			
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$[7])	169	169	
„ „ [8]) ..	169	178	9,11
Säuren:			
Benzoesäure, C_6H_5COOH[4])	122	115—124	1,98—4,4
„ „ [2])	122	119—120	5,43—8,88
Salizylsäure, $C_6H_4OHCOOH$[4])....	138	129—139—143	1,37—2,8—17,3
„ „ [2])....	138	128	7,6
Weinsäure, $(CHOHCOOH)_2$[2])	150	145—133	4,26—7,09
„ „ [4])	150	157—147	1,67—21,46
Traubensäure[4])	150	142—154	1,73—6,49
Azetophenonoxim[4])	135	129—154	1,55—12,97
Azetanilid[4])	135	135—159	1,49—13,52
Borneol, $C_{10}H_{17}OH$[4])	154	154—179	1,61—15,06
Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$[9])	229	223—242	2,37—11,91
Camphocarbonsäure	196		monomolekular (Brühl)

[1]) M. E. Laing, Journ. Chem. Soc. **113**, 435 (1918).
[2]) Landsberger, l. c. (s. o. Krafft).
[3]) Jones, l. c.
[4]) Beckmann, Z. physik. Ch. **6**, 451 (1890).
[5]) Jones und King, l. c.
[6]) Farmer, Journ. Chem. Soc. **83**, 1448 (1903).
[7]) Raoult, Compt. rend. **107**, 442 (1888).
[8]) Landsberger, Z. anorg. Ch. **17**, 440 (1898).
[9]) R. Behrend, Z. physik. Ch. **10**, 279 (1892).

Benzoesäure, Pikrinsäure sowie die Piperidinsäure sind einfach (Bredig, Z. f. Elektroch. **24**, 296 (1918)). H_3BO_3, HBO_2 und B_2O_3 in Äthylalkohol bringen in kleineren Konzentrationen eine Abnahme des Siedepunkts hervor (Firth und Myers, J. Chem. Soc. **106**, 2887 (1914)).

Die Frage nach dem Molekularzustande der Elektrolyte in absolut alkoholischen Lösungen hatte in den neunziger Jahren des 19. Jahrhunderts eine bündige Beantwortung gefunden, die das Gegenteil von dem besagte, was tatsächlich sich nachher herausgestellt hat. Es hatte Lenz aus Leitfähigkeitsmessungen an wässerig-alkoholischen Lösungen geschlossen, daß in absolutem Alkohol keine Leitfähigkeit vorhanden sein werde. Alsdann hatte F. M. Raoult (Compt. rend. **107**, 442 (1888)) die Dampfdrucke alkoholischer Lösungen bestimmt und folgende Stoffe völlig normal gefunden: neben Kohlenwasserstoffen, Estern, Diphenylamin und Thymol noch die folgenden Elektrolyte: Pikrinsäure, $Hg(CN)_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, KSCN, LiBr, LiCl, C_2H_5ONa, CH_3COOK und $NaClO_4$. Demnach sind alle diese Stoffe als monomolekular anzusprechen. W. Ostwald als Referent dieser Arbeit (Z. physik. Ch. **2**, 853 (1888)) betont den hieraus sich ergebenden Schluß, „... daß somit alkoholische Lösungen von Salzen keine erhebliche elektrolytische Leitfähigkeit besitzen können, da sie nicht dissoziiert sind".

Der absolute Alkohol galt hiernach als ein äußerst energisch depolymerisierendes Lösungsmittel, das die verschiedenartigen Stoffe im einfachen, monomolekularen Zustande gelöst enthält und die Salzmolekeln nicht zu dissoziieren vermag. Diese durch die ungenauen Beobachtungen verursachte irrtümliche Auffassung konnte erst durch neue ausgedehnte Untersuchungen beseitigt werden.

In den alkoholischen Lösungen tritt bei Salzen 1. Ionenspaltung, 2. Polymerie und 3. Solvatation auf, und zwar teils getrennt, teils zugleich an ein und demselben Salz.

Da die erhaltenen i-Werte fast durchweg $i = 1$ oder wenig größer als 1 sind, so scheint es tatsächlich auf den ersten Blick, daß in äthylalkoholischen Lösungen keine Assoziation vorkommt, sondern nur normale Molekeln oder wenig dissoziierte Salzmolekeln existieren. Dieses wäre aber ein Fehlschluß. Wenn wir nämlich die Salzlösungen, deren $i \sim 1$ ist (es sind das die Salze CH_3COONa, CH_3COOK, $Ca(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$ u. a.), eingehender untersuchen, so finden wir, daß ihre äthylalkoholischen Lösungen eine meßbare elektrolytische Leitfähigkeit besitzen, also Ionendissoziation aufweisen. (Ähnliches

dürfte auch für die Salze vom Typus MCl_3 gelten.) Wenn nun trotzdem die ebullioskopische Methode auf scheinbar undissoziierte Molekeln hinweist, so besagt das, daß in der Lösung assoziierte und elektrolytisch gespaltene Molekeln gleichzeitig vorhanden sind und bei den gewählten Verdünnungen sich derart kompensieren, daß molometrisch, hier durch Ebullioskopieren, ein normales Molekulargewicht vorgetäuscht wird.

Jones und Getman (Am. Ch. J. **31**, 339; **32**, 339 (1904)) haben systematische Messungen der Siedepunktserhöhungen in Äthylalkohol für verschiedene Salze ausgeführt. Wenn wir die Siedekonstante K = 11,5 annehmen, so erhalten wir für i folgende Werte (m = Grammmole in 1000 g Solvens):

	m	
LiCl .	0,07—2,07	1,11—2,13
$LiNO_3$	0,06—0,18—0,71—1,67	1,23—1,13—1,23—1,44
	min.	min.
$Ca(NO_3)_2$	0,03—0,37—0,83	1,16—0,98—0,95
„ [1]	0,079—0,133	1,04—1,05
NaJ .	0,022—0,23—0,601—1,661	1,78—1,36—1,34—1,73
	min.	min.
„ [1] .	0,146—0,398	1,33—1,30
NH_4J.	0,017—0,134—0,150—0,277	1,53—1,30—1,28—1,36
	min.	min.
KJ ..	0,021—0,052—0,088—0,125—0,373	1,34—1,34—1,24—1,21—1,24
	min.	min.
CdJ_2 .	0,012—0,042—0,122—1,829	1,30—1,08—1,01—1,23
	min.	min.
	0,042—0,20	1,04—1,05
NaBr	0,014—0,065—0,363	1,55—1,27—1,05
$CoCl_2$ = 130 ..	v = 13—8	0,97—0,84 (Kreider)

Für eine Konzentration m = 0,1 (bzw. V = 10 l) haben wir nach diesen Daten:

	i =		i =
für KJ	1,24	für $LiNO_3$	1,15
„ NaJ	1,49	„ $Ca(NO_3)_2$	1,07
„ NH_4J..............	1,34	„ CdJ_2	1,0
„ NaBr	1,20	„ $CoCl_2$	0,9
„ LiCl	1,15		

Die obigen, über ein weites Verdünnungsgebiet sich erstreckenden Messungen repräsentieren drei Typen von Erscheinungen. Erstens:

[1]) Kreider und Jones, Amer. Chem. Journ. **45**, 309 (1911).

die regelmäßige Zunahme von i mit zunehmender Verdünnung [NaBr und $Ca(NO_3)_2$], — da i sogar kleiner als 1 wird, so liegt hier für das gelöste Salz eine deutliche Polymerie bzw. Assoziation der Molekeln, also $[Ca(NO_3)_2]_x$ vor. Zweitens: das umgekehrte Phänomen, d. h. die regelmäßige Abnahme von i mit zunehmender Verdünnung (Salze LiX), indem bei großen Konzentrationen $i > 2$ wird, also eine scheinbare Überdissoziation auftritt. Molekulartheoretisch läßt sich diese Anomalie dahin deuten, daß z. B. in doppelt normalen Lösungen ein großer Teil des Lösungsmittels mit dem gelösten Salz verbunden, also als Solvat $(LiCl)_x \cdot (C_2H_5OH)_y$ existierend ist, wobei $y > x$ ist; mit zunehmender Verdünnung tritt noch eine meßbare Ionenspaltung auf. Wenn der erste Fall mit dem zweiten kombiniert wird, so müßte als dritter Typus von Erscheinungen der Durchgang der i-Werte durch ein Minimum auftreten. Tatsächlich ist dieser Typus in alkoholischen Lösungen als der allgemeine zu bezeichnen, und die beiden anderen entsprechen nur Grenzfällen. Die binären Salze $LiNO_3$, NaJ, NH_4J, KJ und das ternäre Salz CdJ_2 verkörpern dieses allgemeine Verhalten, indem sie alle bei Verdünnungen von V = 10 bis 5 für i ein Minimum, für das Molargewicht $M_{gef.}$ also ein Maximum aufweisen. Bei geeigneten Verdünnungen können wir daher auch für die Salze des ersten und zweiten Typus denselben Verlauf der i-Werte durch ein Minimum erwarten. Dieses mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Minimum ist dann die Folge von dreierlei Wirkungen, die von der Verdünnung abhängig sind.

In konzentrierten Lösungen waltet neben der Polymerie der Salzmolekeln die Solvatation vor und bei großem Betrage der letzteren kann $i > 1$ werden; in verdünnten Lösungen wird eine Depolymerisation und Ionenspaltung der Salzmolekeln hinzukommen. In mäßigen Verdünnungen kann bei geringer Ionenspaltung die Polymerie über die Solvatation sich lagern und $i \lesseqgtr 1$ ergeben. Bedingung für das Auftreten des Minimums von i ist aber die nicht besonders große dissoziierende Kraft des Lösungsmittels. Wenn nun schon beim Äthylalkohol, dessen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 25{,}8$ beträgt, diese Phänomene realisiert werden können, dann müssen sie noch eher erwartet werden für die Homologen des Äthylalkohols (Propyl-, Butyl- und Amylalkohol), sowie für die Solventien, deren dissoziierende Kraft bzw. Dielektrizitätskonstante $\varepsilon < 25$ ist, also Ammoniak, Schwefeldioxyd, Aceton, Pyridin usw. Wir werden nachher sehen, daß bei vielen von diesen Solventien tatsächlich diese Phänomene beobachtet worden sind.

3. n-Propylalkohol, C_3H_7OH.

Als erster hat Schlamp (Z. physik. Ch. **14**, 272 (1894)) diesen Alkohol in der Ebullioskopie benutzt; der Siedepunkt war 97,3°, die Konstante ergab sich zu K = 17,3. E. Beckmann (ib. **18**, 483 (1895)) leitete für K den Wert 15,9 ab, wobei der Siedepunkt 94,8° war. Die experimentell erhaltene Verdampfungswärme schwankt zwischen λ = 161—166,3, hieraus berechnet sich K = 16,7—16,2.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 22{,}2$ (Abegg und Seitz).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	i_s	Zugehörige Konzentration c	Assoziation $\frac{M_{gef.}}{M_{the}}$
LiCl	42,5	36,2→45,4	1,17→0,94	0,18→4,6	→1,07
NaJ	149,9	144,8→150,5	1,04→0,99	3,1→14,0	→1,01
$C_6H_4<^{OH}_{COOLi}$	144	260→288,9	0,55→0,50	2,0→15,5	1,8→2,0
Salizylsäure ..	138	132—135	1,05—1,02	1,79—15,39	1
Benzoesäure .	122	128—128	—	2,46—10,56	1,05

Im Gegensatz zu Äthylalkohol weisen die Salze in Propylalkohol schon eine fast durchweg erhebliche Assoziation auf:

1. in normalen Lösungen (v = 1) sind alle drei binären Salze polymer, und zwar tritt bimolekular das Lithiumsalizylat auf; am wenigsten polymerisiert erscheint Natriumjodid;
2. die assoziierten Molekeln zerfallen mit abnehmender Konzentration;
3. es tritt eine Dissoziation der einfachen Molekeln in Ionen hinzu; die Größe derselben, ebullioskopisch gemessen, ist jedoch gering: bei v = 5 ist α in Prozenten ca. 4, — sie wird sicherlich entstellt durch gleichzeitige Polymerie und Stufendissoziation.

4. Isobutylalkohol, C_4H_9OH.

Siedepunkt 104,6°; Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 18{,}9$ (Turner), 20 (Abegg und Seitz), bzw. $\varepsilon_{102} = 7{,}9$. Die Siedepunktserhöhung wurde von Beckmann, Fuchs und Gernhardt (Z. physik. Ch. **18**, 473 (1895)) zu K = 19,4 ermittelt. Theoretisch ist $K = \frac{0{,}02\,T^2}{\lambda} = \frac{0{,}02\,(273 + 104{,}6)^2}{134{,}3} = 21{,}1.$

Salze sind neuerdings von W. E. S. Turner und Pollard (J. Chem. Soc. **105**, 1751, 1777 (1914)) ebullioskopiert worden.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	c g pro 100 g Solvens	Assoziation
LiCl	42,5	42,96—43,25	2,01—6,96	polymer gelöst
LiBr	86,86	83,51—90,5	1,36—6,38	„ „
LiJ	133,86	129,8—141,7	0,84—6,55	„ „
$LiNO_3$	68,95	74,57—82,3	0,50—33,1	„ „

$N(C_2H_5)_2H \cdot HCl$: v = 4. Assoziationsgrad x = 1,24.

Die Ionenspaltung tritt hier schon wesentlich zurück. Polymerie und Solvatation müssen daher in gegenseitigen Wettstreit treten. Die Wirkung des letzteren Faktors kann nahezu konstante normale oder nur wenig veränderliche assoziierte Molekeln vortäuschen, z. B. LiCl und $LiNO_3$ (trotz der Zunahme der Konzentration von 0,5 auf 33,1).

5. Isoamylalkohol, $C_5H_{11}OH$.

Siedepunkt 131,5°; Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 15{,}9$ (Nernst), bzw. $\varepsilon_{132} = 5{,}7$. Andrews und Ende (Z. physik. Ch. **17**, 144 (1895)) bestimmten die molekulare Siedepunktserhöhung K = 26,5, während Beckmann, Fuchs und Gernhardt (ib. **18**, 473, (1895)) den kleineren Wert K = 25,75 fanden. Theoretisch $K = \frac{0{,}02\,(273 + 131{,}5)^2}{124{,}7} = 26{,}0$.

[Salizylsäure, $C_6H_4OHCOOH$ ($M_{theor.} = 138$) wurde als normal angenommen und mit ihr K = 26,5 gefunden.]

Von Andrews und Ende rühren die nachstehenden Messungen her.

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentration c	Assoziation x
LiCl	42,5	40–57–50–71,5	c = 0,658—6,06 (v = 8,0—0,88)	∼ 1—1,70

Bei v = 1,50 ist hiernach $M_{gef.} = 50{,}0$ und stellt ein Minimum dar.

Turner und Bissett (J. Chem. Soc. **105**, 1777 (1914)) fanden folgende Werte:

LiCl	42,5	41,8—44,4	0,41—5,55	∼ 1
LiBr..............	86,86	89,8—87,2	1,28—6,41	∼ 1
LiJ...............	133,86	154,4—157,5	1,77—11,96	polymer gelöst
$LiNO_3$	68,95	77,93—91,77	0,83—3,69	
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	109,6	193,7—152,9	63,47—25,76*)	
$N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$	137,6	164,7—155,8	38,56—15,41*)	
$N(C_2H_5)_3 \cdot HBr$	182	245,5—199,8	56,4—19,4*)	
$N(C_2H_5)_3 \cdot HJ$	229	384,8—273	44,7—14,5*)	
$N(C_2H_5)_4Cl$	165,6	173,6—218,6	22,1—70,7*)	

*) Die Konzentration ist hier Milligramm-Mol auf 100 g Lösungsmittel.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration	Assoziation x
$N(C_2H_5)_4Br$	210,1	326,3—313	34,5—13,8*)	polymer gelöst
$N(C_2H_5)_4J$	257,1	469,8—358,9	24,3—7,7*)	,, ,,
$N(C_3H_7)_4J$	313,1	679—627	30,4—13,4*)	,, ,,
$N(C_3H_7)_4NO_3$	248,2	417,3—348	36,38—9,22*)	,, ,,
Iso-$(C_4H_9)NH_2$. HCl	109,6	185,8—173,8	62,6—19,34*)	,, ,,
$C_6H_5NH(C_2H_5)$. HCl	157,6	270,3—320,7	50,0—14,07*)	,, ,,
$C_9H_7N . C_2H_5J$	285	600—392	22,3—8,38*)	,, ,,

An den Lithiumsalzen LiX erkennt man neben der Polymerie deutlich die Wirkung der Solvatation, da trotz erheblicher Zunahme der Konzentration die gefundenen M-Werte nur wenig sich verändern (nahezu konstant bleiben oder abnehmen). Die Polymerie der gelösten Salzmolekeln erreicht bei den alkylierten Ammoniumsalzen hohe Werte:

$N(C_4H_9)H_3Cl$	1,51	$N \langle (C_2H_5)_4, Cl$	1,34
$N \langle (C_2H_5)_2, H_2Cl$.	1,48	$N \langle (C_2H_5)_4, Br$ ..	1,55
$N \langle (C_2H_5)_3, HCl$.	1,17	$N(C_2H_5)_4J$ ...	1,87
$N \langle (C_2H_5)_3, HBr$.	1,22	$N(C_3H_7)_4J$ ...	2,12
$N \langle (C_2H_5)_3, HJ$.	1,36	$N(C_3H_7)_4NO_3$.	1,73
$N \langle C_6H_5, C_2H_5, H_2Cl$	1,68	$NC_9H_7 . C_2H_5J$	2,29

Die x-Werte beziehen sich auf die Verdünnung $V = 4$ l.

Fassen wir die Ergebnisse aller Zusammenstellungen (siehe Tabelle auf Seite 123 oben) zusammen, so können wir aussagen, daß

1. bei den Solventien dieser homologen Reihe das Dissoziationsvermögen in Sprüngen fällt von Methyl- zu Äthyl- zu Propyl- zu Isoamylalkohol, indem die gelösten (binären) Salze um so mehr assoziiert erscheinen, je kohlenstoffreicher der Alkohol ist; bereits in dem Propylalkohol ist die dissoziierende Kraft des Mediums relativ gering, indem die gelösten (binären) Salzmolekeln gleichzeitig als assoziiert und ionisiert auftreten können: in normalen Lösungen tritt die Assoziation in Erscheinung, bei $v \geq 10$ wird die Dissoziation osmotisch meßbar;

*) Die Konzentration ist hier Milligramm-Mol auf 100 g Lösungsmittel.

Vergleich der Alkohole.

Salze	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	C_4H_9OH	$C_5H_{11}OH$
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20}=$	35,4	25,4	22	18,9	16,0 bzw. 5,7
LiCl . . . . v = 1	i = 1,50	i = 1,15	i = 0,94	i < 1	i = 0,61 (x = 1,64)
v = 10	i = 1,82	i = 1,47	—	—	—
NaJ . . . . v = 1	i < 1,63 (v = 5)	i = 1,26	i = 0,99	—	—
v = 10	i > 1,60	i = 1,33	i = 1	—	—
KJ . . . . v = 10	i = 1,52	i = 1,25	—	—	—
$N(C_2H_5)_4J$ . . . . v = 4	i = 1,24	i = 1,01	—	—	x = 1,87
v = 10	i = 1,37	i = 1,13	—	—	—
Salizylsäure	—	i = 1	i = 1	i = 1	i = x = 1
Assoziat.-Grad d. Solventien	$x_S = 3,4$	2,7	2,25	1,94	1,97

2. die Dissoziationskraft der Alkohole verläuft parallel der Eigenassoziation der Lösungsmittel, sie ist am größten bei den am höchsten assoziierten Alkoholen, während die am wenigsten dissoziierenden Alkohole (bzw. das Phenol) auch die am gegeringsten assoziierten Molekeln besitzen;
3. die dissoziierende Kraft der Alkohole verläuft parallel der Dielektrizitätskonstante: je größer dieselbe, um so weiter dissoziiert erscheint das gelöste binäre Salz;
4. Säuren, wie z. B. die Salizylsäure, sind in den Alkoholen zu normalen Molekeln gelöst.

6. Phenol, C_6H_5OH.

Schmelzpunkt 39,9—40,0°. Dichte $d_{39,9^0} = 1,059$ (H. Block, Z. physik. Ch. **78**, 408 (1912)). Dielektrizitätskonstante bei 48° $\varepsilon = 9,68$ (Drude). Molekulare Gefrierpunktserniedrigung K = 74 (Eykman, ib. **3**, 203 (1889)), 69—75 (Eykman, ib. **4**, 497 (1889)).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration
Basen:			
p-Toluidin, $C_6H_4(CH_3)NH_2$[1]	107	101,5—92,6	2,51—6,11
Methylanilin, $C_6H_5NHCH_3$[1]	107	106—99	1,68—6,03
β-Naphthylamin, $C_{10}H_7NH_2$[1]	143	141—132	1,72—8,0
Säuren:			
Benzoesäure, C_6H_5COOH[1]	122	133—140	1,48—5,43
„ „ (Konst. = 70)[2]	122	126—138	0,57—5,08
Phenylpropionsäure, $C_6H_5CH_2COOH$[1].	150	159—159	1,47—7,59

Eykman. — [2]) Beckmann, Z. phys. Ch. 7, 328 (1891).

Eine größere Untersuchungsserie verdanken wir E. Paternò (Gazz. chim. 26, II, 633 (1896)). Nehmen wir K = 74 an, so erhalten wir folgende M-Werte:

	M_{the}	$M_{gef.}$		
Säuren:				
Ameisensäure, HCOOH	46	51—69	0,50—16,18	1,1—1,5
Essigsäure, CH_3COOH	60	73—98	0,87—51,8	1,21—1,64
Valeriansäure, C_4H_9COOH ...	102	102—128	0,41—18,09	1,0—1,26
Basen:				
Pyridin, C_5H_5N	79	84—66 !	0,68—10,70	1,06—0,84
Anilin, $C_6H_5NH_2$	93	98—89 !	0,52—17,09	1,06—0,96
Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$	121	129—117 !	0,597—15,49	1,07—0,97

Eine systematische kryoskopische Untersuchung der Säuren (über 50 Beispiele) gab P. W. Robertson (J. Chem. Soc. **83**, 1425 (1903); **85**, 1617 (1904)). Die mittleren Gefrierkonstanten schwankten meist zwischen 68—75, wiesen also auf teilweise Assoziation hin. Nur die Brombuttersäure ($K_{gef.}$ = 77), Brompalmitinsäure ($K_{gef.}$ = 80), Hydroxydiphenylessigsäure ($K_{gef.}$ = 82), Phenylaminophenylessigsäure ($K_{gef.}$ = 80) und Lävulinsäure ($K_{gef.}$ = 82) verhalten sich anormal, indem sie eine scheinbare Dissoziation i = ca. 1,10 zeigen (teilweise Solvatation bzw. „Molekülverbindungen").

Die Basen verhalten sich nahezu gleichartig: in verdünnteren Lösungen besitzen sie das normale Molekulargewicht, mit steigender Konzentration nimmt aber dasselbe ab, was auf eine Solvatation (Molekularverbindungen zwischen Basen und Phenol) hinweist, — solche Molekularverbindungen sind ja tatsächlich auch in fester Form isoliert worden. Im allgemeinen weisen Säuren und Basen hier ein ähnliches Verhalten wie in Eisessig auf.

Salze in Phenol.

Die Zahl der untersuchten Salze war bis vor kurzem nicht groß, trotzdem die in Phenollösungen zu erwartenden und auch die bereits beobachteten Erscheinungen ein größeres Interesse verdienten.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration
Jodkalium, KJ[1]	= 166	170 (K = 73 gesetzt)	v = 197
Lithiumdimethylviolurat[2] ...	191	193—204	2,4—6
Rubidiumdimethylviolurat[2] ..	269,5	255—278	3—5,4

[1]) Riesenfeld, Z. physik. Ch. **41**, 350 (1902).

[2]) A. Hantzsch und Robison, Berl. Ber. **43**, 61 (1910).

C. Hartung (Z. physik. Ch. **77**, 82 (1911)) fand mit der Konst. K = 74 folgende Werte:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration bzw. v	$\frac{M_{the}}{M_{gef.}}$
$N(CH_3)_4J$	201,1	135,5—**190** bis **191,5**—185,3	v = 92,7—**2,67** bis **2,1**—1,59	1,48—**1,05** bis **1,06**—1,08
$N(CH_3)_2H_2Cl$	81,5	69,1 bis **83,1**—73,2	v = 23,0—**2,35** bis 0,83	1,18 bis **0,98**—1,11
$C_6H_5NH_2 . HCl$	129,6	128,3 bis 131,7—170,8	v = 49,0—13,6 bis 1,06	1,01 bis 0,98—0,76
CH_3COONa	82,1	46,6 bis 82,9 (83,0)	v = 41,8 bis 2,15 (2,0)	1,75 bis 0,99 (0,99)
Salze des Oximidodiketo-hydrindens, $C_9H_4NO_3.H$:				
$C_9H_4NO_3 . Rb$	259,5	143,8 bis **174**—152,4	v = 118 bis **22,5**—8,75	1,80 bis **1,49**—1,70
$C_9H_4NO_3 \cdot K$	213,2	134,3 bis **168,9**—156,7	v = 80,8 bis **18,8**—14,9	1,59 bis **1,26**—1,36

Vergleicht man die kryoskopischen i-Werte für Tetrametylammoniumjodid mit den aus den Leitfähigkeitsmessungen von Kraus und Kurtz (J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2465, 1922) für etwa $v \leq 100$ abzuleitenden, so sind die letzteren viel kleiner, z. B. bei v = 80 ist $i = (\alpha + 1) = \frac{3,07}{16,67} + 1 = 1,19$. Eine „Hydrolye" ist aber ausgeschlossen, da beim Durchleiten von Luft kein Jodwasserstoff fortgeführt wurde (Kr. u. K.). Es liegt daher vermutlich eine weitgehende Solvatation der Salzmolekeln und zugleich Polymerie mit Stufendissoziation vor.

A. Hantzsch und O. K. Hofmann (Berl. Ber. **44**, 1782 (1911)) untersuchten Salze des Methylphenylacridoniums (Konstante (K = 72):

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration bzw. v	$\frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$
$C_6H_4 \cdot C(C_6H_4)_2N(CH_3)J$ ...	397	371—436	c = 0,94—5,23	1,07—0,91
$C_6H_4 \cdot C(C_6H_4)_2N(CH_3) \cdot SCN$	328	297—355	c = 0,96—,61	1,10—0,93

Turner und Pollard (J. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914)) untersuchten folgende Salze:

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentration
$N(C_2H_5)_2 \cdot H_2Cl$	109,6	137,7—136,6	7,65—43,57*)
$N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$	137,6	148,4—153,5	8,92—42,80*)
$N(C_2H_5)_3 \cdot HBr$	182	217,3—225	6,64—13,43*)
$N(C_2H_5)_3 \cdot HJ$	229	279,5—301,3	8,93—29,0*)
$N(C_2H_5)_4Cl$	165,6	194,8—206,0	5,73—12,60*)
$N(C_2H_5)_4J$	257,1	296,9—317,1	7,24—30,52*)
$N(C_3H_7)_4J$	313,1	380,5—421,7	6,59—16,79*)
$N(C_3H_7)_4 \cdot NO_3$	248,2	288,4—312,4	5,05—28,33*)
$(C_4H_9)NH_2 \cdot HCl$ (iso)	109,6	136,0—145,3	16,8—53,3*)

Bei v = 4 ergeben sich folgende Assoziationsgrade $x = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$.

$N(C_4H_9)H_3Cl$	1,24	$N(C_2H_5)_3HJ$........	1,29
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1,24	$N(C_2H_5)_4Cl$ (oder J)	1,23
$N(C_2H_5)_3HCl$.	1,09	$N(C_3H_7)_4J$	1,34
$N(C_2H_5)_3HBr$	1,23	$N(C_3H_7)_4NO_3$	1,27

Seiner Dielektrizitätskonstante nach ($\varepsilon_{48} = 9,68$) steht Phenol dem flüssigen SO_2 sowie Pyridin und Eisessig nahe. Es ist ein Solvens von sehr geringer Ionisierungskraft, und der Dissoziationsgrad der gelösten Salze bei den untersuchten Verdünnungen (um $v > 10$) wird einen nur geringen Einfluß auf die osmotische Molekulargröße ausüben.

Für die typischen binären Salze werden wir daher eine deutliche Polymerie in Phenollösungen erwarten (vgl. Jodkalium und die Salze der Ammoniumbasen). Große i-Werte deuten dann auf Solvolyse (Phenolyse) hin, was besonders an den Messungen Hartungs hervortritt. Durchgang der i-Werte durch ein Minimum oder der Molekulargrößen durch ein Maximum zeigt eine gleichzeitige Solvatation an (vgl. insbesondere die Salze der Hartungschen Messungen).

Schließlich lieferte unlängst P. Walden (Z. physik. Ch. **94**, 331 ff. (1920)) sehr ausgedehnte Messungen; als Konstante wurde K = 74, als Dichte $d_{40,7} = 1,058$ benutzt (siehe Tabelle Seite 127 oben).

Bei gleicher molarer Konzentration steigt die Assoziation in der Reihenfolge $Cl < Br < J$ bzw. $SCN < NO_3 < J$. Vergleichen wir die tetraalkylierten Jodide miteinander bei V = 20, so sehen wir, daß die symmetrischen mit zunehmender Größe der Radikale eine Abnahme der Assoziation zeigen.

*) Die Konzentration bedeutet hier Milligramm-Molekeln auf 100 g Solvens.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	V	x = Assoziationsfaktor
$N(CH_3)_4J$	201	207,8—246,7	47,7—7,4	1,03—1,23
$N(CH_3)_4NO_3$ ...	136	135,1—160,6	52,3—7,6	1—1,19
$N(CH_3)_4SCN$ ..	132	128—144,8	73,3—11	0,97—1,09
$N(C_2H_5)_4Cl$.....	165,5	164,0—183,8	42,3—9,2	1—1,11
$N(C_2H_5)_4J$	257	282,8—316,8	24,7—7,4	1,10—1,23
$N(C_3H_7)_4J$	313	295—345,4	78—12	0,94—1,20
$N(C_5H_{11})_4J$	425	343—473	81—9,1	0,81—1,11
$N(C_7H_9)_3CH_3J$..	429	395—430	42,9—12,7	0,92—1,0
$P(C_6H_5)_3C_5H_{11}J$	460	404—446	27,4—10,2	0,88—0,97
$N(C_2H_5)_3HCl$ ..	137,5	128,2—140,7	5,1—8,8	0,93—1,03
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$ ..	109,5	118,9—122,6	19,5—6,8	1,09—1,12
$N(C_2H_5)H_3Cl$ ..	81,5	81,2—90,8	43—8,2	1—1,11
Salizylsäure	138	137—141	61—12	∼1

Die solvolytische oder salzspaltende Kraft des Phenols hat Walden (l. c.) eingehend erforscht, indem er die Molekulargrößen von Pikraten des Dimethylpyrons, Anilins, Methyl- und Dimethylanilins, p-Toluidins, Piperidins und s-Collidins sowie von Triamylamin- und Tetrapropylammoniumpikrat untersuchte; parallel wurden auch Salizylate des Anilins und Benzylamins gemessen, z. B.

Pikrate von	Solvolysegrad bei v = 20	Konstante K = (1—a)v
Dimethylpyron	99%	4
Anilin	50%	0,032
Methylanilin	22%	0,0031
p-Toluidin...............	32%	0,0074
Collidin	9%	0,00034
Piperidin	5%	0,0002

Phenol, ebullioskopisch. Siedepunkt 181°. E. Beckmann (Berl. Ber. **39**, 2613 (1906); vgl. a. Z. physik. Ch. **53**, 147 (1905)). Siedepunkt 183°; Konstante K = 30,4 (R. Meyer und Jaeger, Berl. Ber. **36**, 1555). Mol.-Erhöhung mit Triphenylmethan und Benzil = 34,4 (Beckmann). Für Indigo ($M_{theor.}$ = 262) wurden schwankende Werte zwischen 214 bis 298 gefunden.

7. Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2.

Nach O. Maass und W. H. Hatcher (J. Amer. Chem. Soc. **42**, 2548 (1920), **44**, 2472 (1922)) beträgt die kryoskopische Konstante K = 188, wenn man die latente Schmelzwärme zugrunde legt. Die

Löslichkeit von Rohrzucker, Kochsalz NaCl Natriumnitrat $NaNO_3$ und Natriumsulfat, Na_2SO_4 ist sehr erheblich; für diese Stoffe sind Gefrierpunktsmessungen angestellt worden. Nehmen wir die größten gemessenen Verdünnungen (etwa 1% Lösungen), so gibt die obige konstante Molekulargrößen, die auf eine Polymerie schließen lassen: $M_{gef.} = 83,7$ für NaCl (Theor. = 58,5), 123,3 für $NaNO_3$ (Theor. = 85).

II. Gruppe. Säuren (Karbonsäuren).

Zu der Gruppe der organischen Karbonsäuren, welche zu Molekulargewichtsbestimmungen der Elektrolyte häufig Verwendung gefunden haben, gehören Ameisensäure und Essigsäure. Ihrer chemischen Natur nach charakterisieren sie sich als Elektrolyte, welche in wässerigen Lösungen die für die Natur und Stärke der Säuren maßgebenden Wasserstoffionen abspalten, — im Gegensatz zu ihnen sind ja die Alkohole neutrale Stoffe, die praktisch als Nichtelektrolyte behandelt werden. Wir werden aber gleich sehen, daß für die Ergebnisse der Molekulargewichtsermittlung gelöster starker Salze diese chemischen Unterschiede nicht von Einfluß sind.

1. Ameisensäure, HCOOH, als kryoskopisches Lösungsmittel.

Raoult (1884) bestimmte an der bei + 8,52° schmelzenden Ameisensäure die Gefrierkonstante K im Mittel = 28. Die weitere eingehende Untersuchung führte H. Zanninovich-Tessarin (Z. phys. Ch. **19**, 251 (1896)) aus, seine Säure hatte den höchsten Schmelzpunkt 7,1° und lieferte die Gefrierkonstante K = 27,7. Theoretisch führt die Schmelzwärme w = 57,38 (Pattersson), bzw. 52,61 (Berthelot) zu K = 27,3 bzw. 29,8. Die Dichte ist $d_6 = 1,24$.

Wegen ihrer hohen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 62,0$ (Thwing), 58,5 (Drude) kommt ihr Salzen gegenüber ein großes Dissoziationsvermögen zu, daneben zeigt sie auch ein Solvolysierungsvermögen für Salze starker Mineralsäuren.

Formel	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	i_k	Zugehörige Konzentration
KCl [1]	74,5	42,8 → 45,7	1,74 → 1,63	0,34 → 3,4
NaCl [1]	58,5	33,8 → 34,6	1,73 → 1,69	0,34 → 4,6
NH_4Cl [1]	53,5	34,7 → 35,9	1,54 → 1,49	0,36 → 2,89
LiCl [1]	42,5	24,1 → 23,4	1,76 → 1,82	0,82 → 1,89
KBr [1]	119,1	73,1 → 70,5	1,63 → 1,69	2,2 → 6,5

[1]) Zanninovich-Tessarin, Z. physik. Ch. **19**, 251 (1896); Gazz. chim. **26**, I, 311 (1896).

Formel	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	i_k	Zugehörige Konzentration
NaBr[1])	103	68,2 → 64,4	1,51 → 1,60	1,52 → 5,0
NH_4Br[1])	98	63,2 → 61,2	1,55 → 1,73	1,77 → 3,89
HCl[1]) ..	36,5	73,0 → 78,8	0,50 → 0,45	2,2 → 1,82 (polymer)
	36,5		1,5—1,05	0,026—0,36
CH_3COOH[1])	60	66,7	0,90	1,25
„ [3])	60	—	0,94	—
„ [4])	60	61,9 → 83,8	0,97 → 0,72	0,18 → 9,17
$CCl_3 \cdot COOH$[1])	163,5	159 → 142	1,03 → 1,15	1,37 → 2,88
Pikrinsäure[5])	229	194 — 200	1,18 — 1,15	0,56 → 2,89
H_2O[6])	18	19,7 → 21,9	0,91 → 0,82	0,93 — 6,2
CO_2[7])	44	nahezu normal	ca. 1	
$AsCl_3$ (kryoskopisch)[8])	181,5	normal	0,95	
HCOOK (kryoskop.)[8])	84	normal	1,03	
$(HCOO)_2Mg$ (kryosk.)[8])	114	bimolekular	0,49	
Brucinformiat[8])	440	normal	1,06	

Ameisensäurelösungen untersuchte alsdann (1907) E. Beckmann. Gefrierkonstante $K = 29$.

	M_{the}	Konzentration	Gefunden Konst. K,	$\frac{K_1}{29} - 1 = \alpha$	α für $v = 5$
HCOONa	68,06	0,90—3,50	44,57—48,93	0,62—0,78	0,60
HCOOK .	84,15	0,30—2,71	44,25—46,14	0,53—0,59	0,55

E. Beckmann, Z. physik. Ch. **57**, 140 (1907).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	109,6	79,45—78,12	12,46—55,03*)
$N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$	137,6	93,8—93,8	4,55—36,74*)
$N(C_2H_5)_3 \cdot HJ$	229	180,8	7,38*)
$N(C_2H_5)_4J$....	257,1	171,8—186,1	12,81—37,41*)
$N(C_3H_7)_4J$ ...	313,1	182,1—230,6	3,63—29,86*)

Turner und Pollard, Journ. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914).

[1]) Zanninovich-Tessarin, Z. physik. Ch. **19**, 251 (1896); Gazz. chim. **26**, I, 311 (1896). [2]) Martin, Dissertation (Chicago 1914). [3]) Raoult, l. c. [4]) Jones und Murray, Amer. Chem. Journ. **30**, 198 (1903). [5]) Bruni und Berti, Gazz. chim. 30, II, 1900. [6]) Jones und Murray; s. a. Novak, Phil. Mag. (5) **44**, 9 (1897). [7]) Garelli und Falciola, Chem. Zentralbl. 1904, I, 872. [8]) Raoult, Ann. chim. phys. (6) **2**, 74 (1884).

*) Die Konzentration bedeutet hier Milligramm-Molekeln auf 100 g Solvens.

Auf v = 4 bezogen ist der Assoziationgrad x

	x =	i =
für $N(C_2H_5)_2H_2Cl$	0,68	1,5
„ $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$	0,68	1,5
„ $N(C_2H_5)_4J$ ...	0,68	1,5
„ $N(C_3H_7)_4J$	0,73	1,4
$N(C_2H_5)_4J$	(0,80)	1,25

Die molekulare Siedepunktserhöhung K = 24,0 wurde von E. Beckmann (Z. physik. Ch. **57**, 132 ff. (1907)) ermittelt. Theoretisch berechnet sich $K = \frac{0{,}02\ T^2}{} = \frac{0{,}02\ (273 + 100{,}6)^2}{120{,}4} = 23{,}08$:

	M_{the}		Gef. K_1	$\left(\frac{K_1}{K} - 1\right) = \alpha$
Zimtsäure, $C_6H_5CHCHCOOH$[1] .	148	0,99—6,24	23,9—20,8	
Na-Formiat, HCOONa[1])	68,06	2,3—4,25	41,92—43,27	0,84—0,90
„ „ [2]) .	68,06	0,76—4,38	33,1—31,2	> 1,0
K-Formiat, HCOOK[1]) ..	84,15	1,8—5,12	43,8—45,3	0,92—0,98
KCl[2])	74,5	1,06—3,45	37,6—37,5	1,0
Kaliumsulfat, K_2SO_4[1]) .	174,4	2,51—6,09	68,7—64,7	1,01—0,84
NaCl[2])	58,5	1,53—4,64	29,5—28,4	$\gtrsim$ 1,0

Die großen Dissoziationsgrade sind vermutlich vorgetäuscht, da es unwahrscheinlich ist, daß beim Siedepunkt und in so großen Konzentrationen derartige α-Werte auftreten, zumal sie mit steigender Konzentration zunehmen. Es ist die Bildung von sauren Salzen und Acidolyse in Betracht zu ziehen.

Raoult (l. c. 1884) schloß aus seinen Versuchen, daß die gelösten Körper sich normal verhalten, d. h. übereinstimmend die Gefrierkonstante 28 ergeben. Nur das Magnesiumformiat gab K = 14, seine Molekel erschien daher bimolekular. Halten wir uns alle bisherigen Versuchsergebnisse vor, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

1. Alle binären Salze sind in der Ameisensäurelösung weitgehend dissoziiert, indem i meistenteils > 1,5 beträgt.
2. hierbei besteht jedoch eine Diskrepanz zwischen den nach der ebullioskopischen und kryoskopischen Methode ermittelten

[1]) E. Beckmann, Z. physik. Ch. **57**, 132 ff. (1907).
[2]) Hantzsch und Caldwell, Z. physik. Ch. **58**, 578 (1907). Konst. K = 22,8.

i-Werten, indem erstere in relativ großer Konzentration auf eine nahezu vollständige Dissoziation ($\alpha = 0{,}84$—$0{,}98$ für die Alkaliformiate) hinweisen, was kaum wahrscheinlich ist. Eine andere Anomalie besteht darin, daß

3. mit zunehmender Konzentration der Dissoziationsgrad steigt oder konstant bleibt; diese Erscheinung äußert sich sowohl bei den kryoskopischen als auch ebullioskopischen Messungen, sowohl bei den Halogensalzen der Alkalimetalle, des Ammoniums, des alkylierten Ammoniums, als auch bei den Formiaten des Natriums und Kaliums. Für diese Tatsachen könnte die Ursache in der Bildung von Solvaten, d.h. sauren Salzen $MX.(HCOOH)_n$ liegen, wodurch eine Verminderung der aktiven Masse des Solvens, also eine Konzentrierung der Lösung und Vermehrung der Gefrierpunktsdepression herbeigeführt werden würde. Alsdann muß noch an eine chemische Wirkung des Solvens (Acidolyse) bei den Halogensalzen gedacht werden.

Derartige feste Molekülverbindungen sind bekannt, z. B.: $HCOOH \cdot CuCl_2 \cdot LiCl$ oder $6\,HCOOH \cdot MgBr_2$. Neuerdings hat Jam. Kendall gemeinsam mit H. Adler (J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1470 (1921)) die Systeme Ameisensäure — Metallformiate durch die Bestimmung der Gefrierpunktskurven studiert und folgende saure Salze isoliert: $HCOOK \cdot 3\,HCOOH$ (= 3 Am.) bzw. 2 und 1 Am., $HCOONH_4$ 3 Am. bzw. 1 Am., $HCOONa$ 2 Am. bzw. 1 Am., $(HCOO)_2Ba$ 1 Am., während Li und die anderen Erdalkalimetalle keine isolierbaren Salze gaben.

4. Eine Assoziation tritt entgegen beim $Mg(HCOO)_2$, — dieses Salz wird vermutlich Komplexmolekeln mit Stufendissoziation geben; ferner sind assoziiert Essigsäure, Zimtsäure, scheinbar dissoziiert dagegen Pikrinsäure und Trichloressigsäure. Daß hier die Werte $i > 1$ nicht durch Ionenspaltung hervorgerufen sind, beweisen die Leitfähigkeitsmessungen von Zanninovich-Tessarin (l. c.), der λ äußerst gering fand. Vielmehr dürfte hier die Bildung von Solvaten $(RH_x) \cdot (HCOOH)_y$ die Ursache der osmotischen Anomalie sein. Es sind mehrfach solche Molekülverbindungen kristallinisch isoliert worden, z. B. $C_6H_5COOH \cdot CHCl_2COOH$ und $C_6H_5COOH \cdot CCl_3COOH$.

Anschließend an die Dissoziationsverhältnisse von Elektrolyten in Ameisensäure sei noch auf das bemerkenswerte Verhalten hingewiesen, welches Nitrokörper, d. h. sog. indifferente Stoffe, in Ameisensäurelösung zeigen. Nach Bruni und Berti (Gazz. chim. **30**, II (1900))

weisen Nitromethan, Nitroäthan, Trichlornitromethan, Benzoylchlorid kryoskopisch ein normales Molekulargewicht auf. Dagegen haben ein erheblich kleineres Molekulargewicht, scheinen demnach bis zu 50% herab dissoziiert zu sein: Dinitrobenzol, Trinitro-p-Xylol, Nitrobenzoesäuren und deren Methylester, — in geringerem Grade die Chlornitrobenzole, Trinitrobenzol, Trinitrotoluol u. ä. Diese kryoskopischen Befunde wurden nach der Siedemethode bestätigt: während z. B. Trinitromesitylen ein Molekulargewicht von 241—248 (statt 255) zeigte, gab Dinitromesitylen M = 145—163 (statt 210), Trinitroanisol M = 165—198 (statt 243), Trinitrobenzol M = 174—198 (theor. 213). — Daß hier eine so weitgehende Ionenspaltung vorliegt, ist schwerlich anzunehmen. Ob nun eine Solvatation, chemische Umsetzung od. ä. die Ursache ist, muß durch eingehende Untersuchungen festgestellt werden.

2. Essigsäure, CH_3COOH, als kryoskopisches und ebullioskopisches Solvens.

Die ersten ausführlichen Untersuchungen rühren von Raoult (Ann. chim. phys. (6) **2**, 72 (1884)) her; seine Säure hatte den Schmelzpunkt 16,75° und führte im Mittel zur Gefrierkonstante K = 39; die experimentell ermittelte Schmelzwärme w = 45,82 (J. Meyer) ergibt eine kleinere Konstante K = 36,4. — Essigsäure weist eine geringe Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 6,29$ (Drude) auf und ist für typische Salze ein schlechtes Lösungs- und Ionisierungsmittel. Dichte $d_{16,4}$ = 1,054.

	$M_{theor.}$	Gefrier-konstante K′	$x = \frac{39}{K'} =$ Assoziationsgrad
HCOOH	46	36,5	1,07
C_4H_9COOH	102	39,2	1,0
C_6H_5COOH	122	43,0	0,91
Salizylsäure	138	40,5	0,96
Pikrinsäure	229	39,8	0,98
NH_4-Acetat (als NH_3)	—	35,0	1,11
Anilinacetat (als Anilin)	—	36,2	1,08
Brucinacetat (als Brucin)	—	40,0	0,91
K-Acetat	—	39,0	1,00
Mg-Acetat	142	18,2	2,14
S_2Cl_2	135	38,7	1,01
$AsCl_3$	181,5	41,5	0,94
$SnCl_4$	260	41,3	0,94
H_2S	34	35,6	1,09

	$M_{theor.}$	Gefrier-konstante K′	$x = \frac{39}{K'}$ = Assoziationsgrad
SO_2 ...	64	38,5	1,01
H_2SO_4	98	18,6	2,1
HCl ..	36,5	17,2	2,24

Raoult, Ann. chim. phys. (6) 2, 72 (1884), s. Raoult u. Recoura, Z. physik. Ch. 5, 424 (1890).

Hiernach erscheinen alle Stoffe gleichartig (monomolekular) gelöst zu sein, bis auf Magnesiumacetat, Salzsäure und Schwefelsäure, welche polymer (bimer) auftreten.

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentration	
H_2SO_4[1]) .	98	88—111—167	0,55—1,8—8,56	1,1—0,88—0,59
N_2O_4[2]) ..	92	90—95,9	0,9—2,2	1
CO_2[3]) ...	44	normal	—	
SCl_2[4]) ...	103	105	3,8	
CrO_2Cl_2[5]).	155	218—208	assoziiert	

Für Jod, J_2, fanden Beckmann und Stock (Z. physik. Ch. **17**, 110 (1906)) mit der Gefrierpunktkonstante K = 39 das Molekulargewicht = 249—264. Andere Werte vgl. Paternò und Nasini (Berl. Ber. **21**, 2155 (1888)) und Löb (Z. physik. Ch. **2**, 212 (1888)).

Während die Gefrierpunktskonstante der Essigsäure die ursprünglich von Raoult ermittelte Größe K = 39 bisher unverändert beibehalten hat, ist die Siedepunktskonstante inzwischen erheblich modifiziert worden. Die ersten Bestimmungen hatten zu K = 25,3 geführt (E. Beckmann, Z. physik. Ch. **6**, 449 (1890)), eine ausführliche Nachprüfung ergab einen höheren Wert, K = 29,9 (E. Beckmann, Z. physik. Ch. **57**, 141 (1907)).

Salze	M_{the}	$M_{gef.}$		Zugehörige Konzentrat.
CH_3COONa (ebullioskop.)[6])	82	66,9—68,7	1,23 → 1,19	1 1 → 6 8
„ (kryoskop.)[7]) .	82	95—88	polymer	0,33—1,22
„ (kryoskop.)[8]) .	82	76,1 → 73,1	1,08 → 1,12	0,4 → 7,38

1) Jones, Amer. Chem. Journ. **16**, 7 (1894).
2) Ramsay, Journ. Chem. Soc. **53**, 623 (1888).
3) Garelli und Falciola, Ch. Zentralbl. 1904, I, 872.
4) Costa, Gazz. chim. **20**, I, 370 (1891).
5) Meyer und Bast, Z. anorg. Ch. **22**, 196 (1900).
6) Beckmann, Z. physik. Ch. **6**, 450 (1890).
7) Beckmann, Z. physik. Ch. **57**, 141 (1907). K = 39.
8) Jones, Amer. Chem. Journ. **16**, 18 (1894).

Salze	M_{the}	$M_{gef.}$		Zugehörige Konzentrat.
CrO_2Cl_2 (kryoskop.)[1]	155	175—178	< 1	1,07—3,53
$(CH_3COO)_4Pb$ (ebulliosk.)[2]	443	376—362	1,18—1,22	1,1—8,7
„ (kryoskop.)[2]	443	395—410	1,12—1,08	1,4—2,6
NaBr (kryoskop.)[3]	103	107 → 121	0,96 → 0,85	0,61—1,4
LiCl (kryoskop.)[3]........	42,5	102 → 99	0,41 → 0,43	0,77—2,45
„ „ [4]........	42,5	51,3 → 63,6	0,83 → 0,67	0,07—1,04
LiJ (kryoskop.)[5]........	133,86	192,5—230,9	polymer	1,21—2,13
$LiNO_3$ (kryoskop.)[5]	68,95	78,0—102,3	polymer	0,46—1,55
NaJ[5]) (kryoskop.)[5]	150	162—167	polymer	0,29—1,51
$FeCl_3$[6]	162,5	82	2	0,68
$MoO(OH)_2Cl_2$)	217	114,4—123	<2	—
Wasser, H_2O	18	21,7 → 38,8	0,83 → 0,47	0,64—12,7
Pyridinacetat (kryoskop.)[8]	139	143—145		1,51—4,2
Anilinacetat (kryoskop.)[8].	153	158—167		1,27—3,52
Kaliumformiat (kryosk.)[8]	84	46,1—53,6	1,82—1,57	0,70—2,58 (Solvolyse)

Für die theoretische Siedepunktserhöhung ergibt sich $K = 0{,}02\ T^2 \quad \frac{0{,}02\ (273 + 117{,}4)^2}{100{,}5} = 30{,}7.$

E. Beckmann (Z. physik. Ch. **57**, 136ff. (1907)) untersuchte mit der neuen Konstante $K = 29{,}9$ folgende Körper:

	$M_{theor.}$	p	Gefunden K_1	$i = \frac{K_1}{K}$
CH_3COONa	82	0,57—2,42	31,9—31,7	1,07
CH_3COONa	82	—	Gefunden M	
			76 i. M.	1,08
CH_3COOK	98,15	—	93 i. M.	1,06
CH_3COOLi	66,0	—	67	1,0
$Pb(CH_3COO)_2$...........	325	—	321	1,0
$Bi(CH_3COO)_3$	385,5	—	382	1,0
$Ba(CH_3COO)_2$...........	255,4	—	254	1,0

[1]) Moles und Gomez, Z. physik. Ch. **80**, 526(1912).
[2]) Hutchinson und Pollard, Journ. Chem. Soc. **69**, 217 (1896).
[3]) Zanninovich-Tessarin, Z. physik. Ch. **19**, 255 (1896).
[4]) Ley, Z. physik. Ch. **22**, 82 (1897). K = 38,8.
[5]) Turner und Bissett, Journ. Chem. Soc. **105**.
[6]) J. Timmermans, Bull. Acad. Belg. XX, Nr. 1—2 (1906).
[7]) Vandenberghe, Z. anorg. Ch. **10**, 47 (1895); vgl. auch Jones, id. **96**, 6 (1894).
[8]) A. Sachanov, Russ. Monographie, S. 178 (Odessa 1916). K = 39.

	$M_{theor.}$	Gefunden K_1	$i = \frac{K}{K_1}$
$Sr(CH_3COO)_2$.	205,6	236—272	assoz.
$Ca(CH_3COO)_2$[1]	158	200—229	assoz.
$Mg(CH_3COO)_2$.	142	304	

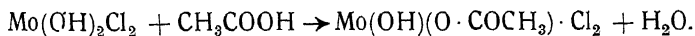
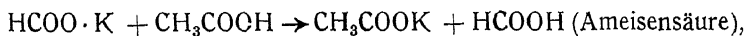
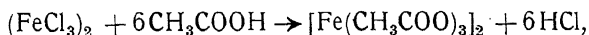
Im Gegensatz zu den historischen Befunden Raoults, welche der Essigsäure die Rolle eines fast ausschließlich einfache Molekeln lösenden Mediums zuwiesen, zeigen die vorstehend aufgeführten Beispiele ein verwickeltes Bild. Es kehrt hier das typische Verhalten aller Lösungsmittel mit geringer Ionisationskraft bzw. kleiner Dielektrizitätskonstante wieder. Zuallererst weisen die binären typischen Salze MX Polymerie auf (vgl. z. B. LiCl, LiJ, Mg-Acetat); der scheinbare Polymeriegrad bzw. das gefundene Molekulargewicht nimmt jedoch in einzelnen Fällen mit der Konzentration ab, anstatt zuzunehmen, z. B. NaJ, auch LiCl, Pyridinacetat, Natriumacetat, — wir deuten dieses durch Solvatationsreaktionen, indem wir die Zusammenlagerung von Molekeln des Gelösten mit Molekeln der Essigsäure annehmen (s. a. Ameisensäure): $xMX + yCH_3COOH \rightarrow (MX)_x \cdot (CH_3COOH$ z. B. $CH_3COONa \cdot 2CH_3COOH$ (Kendall und Adler, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1470 (1921)).

In einzelnen Fällen treten nun in diesem schlechten Ionisierungsmittel ungewöhnlich große i-Werte auf, welche scheinbar zugunsten erheblicher Dissoziationsgrade sprechen. Auf Grund der Erfahrungen, die aus dem elektrischen Leitvermögen in Eisessiglösungen sich ergeben, erscheint es ausgeschlossen, daß z. B. Natriumacetat den Dissoziationsgrad $\alpha = 0{,}23$ hat oder $Pb(CH_3COO)_4$ mit $\alpha = 0{,}18$—$0{,}22$ auftritt, bzw. $FeCl_3$ den Dissoziationsgrad $\alpha = 1{,}0$, Kaliumformiat $\alpha = 0{,}82$ habe. Hier muß an eine Acidolyse (Solvolyse) der gelösten Molekeln gedacht werden, die gleichzeitig mit einer Solvatation gekoppelt sein kann, z. B. etwa nach den Gleichungen (s. a. nachher):

$$(FeCl_3)_2 + 6CH_3COOH \rightarrow [Fe(CH_3COO)_3]_2 + 6HCl,$$

$$HCOO \cdot K + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOK + HCOOH \text{ (Ameisensäure)},$$

$$MoO(OH)_2Cl_2 + 2CH_3COOH \rightarrow MoO(OH)_2(CH_3COO)_2 + 2HCl, \text{ oder}$$

$$Mo(OH)_2Cl_2 + CH_3COOH \rightarrow Mo(OH)(O \cdot COCH_3) \cdot Cl_2 + H_2O.$$

Die nachfolgenden Beispiele bringen weiteres Beobachtungsmaterial zu diesen Reaktionen der gelösten Salze in Eisessig.

[1] Dagegen bimolekular (vgl. Raoult, oben).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration
Platoäthylthioglykolat, $Pt(OOCCH_2SC_2H_5)_2$[1]	433,0	579—666	1,4—3,4 (polymer)
Platophenylthioglykolat, $Pt(OCC \cdot CH_2SC_6H_5)_2$[1]	529,0	520	1,4
Kupfertrixanthogenamidchlorid, $Cu(CSNH_2OC_2H_5)_3Cl$[2]	441	179—205	0,8—3,3 (solvolysiert!)
Dixanthogenamidkuprochlorid, $Cu(CSNH_2OC_2H_5)_2Cl$[2]	309	319—342	K = 39,0 1,1—1,6
Trimethylamindibromid, $(CH_3)_3NBr_2$[3]	219	190 (partiell zerfallen)	1,6—4

Für binäre typische Elektrolyte (Salze) in Eisessiglösungen sind die ausführlichsten Messungen einesteils von W. E. S. Turner und Pollard (J. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914)) und andernteils von P. Walden (Z. physik. Ch. **94**, 311 (1920)) ausgeführt worden.

W. E. S. Turner und Pollard fanden folgende Werte:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration
$N(C_4H_9) \cdot H_3Cl$, iso-	109,6	155,0—204,2	9,59—64,2*)
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	109,6	129,9—220,3	7,86—121,0*)
$N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$	137,6	156,5—229,9	4,37—51,25*)
$N(C_2H_5)_3 \cdot HBr$	182	227—350,4	3,21—32,82*)
$N(C_2H_5)_3 \cdot HJ$	229	446,6—458,2	5,86—13,16*)
$N(C_2H_5)_4 \cdot Br$	210,1	255—580,3	5,36—42,3*)
$N(C_3H_7)_4J$	313,1	578,9—1263,5	5,25—31,7*)
$N(C_3H_7)_4NO_3$	248,2	307,6—519,0	2,41—23,66*)
$C_6H_5N(C_2H_5)H_2Cl$ ..	157,6	217,4—271,9	4,78—41,21*)

Bei ca. v = 4 wurden durchweg Assoziationen gefunden, und zwar betrug der Assoziationsgrad x für

$N(C_4H_9)H_2 \cdot HCl$	1,58	$N(C_2H_5)_4Br$ ..	2,51
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$ ..	1,63	$N(C_3H_7)_4NO_3$	2,12
$N(C_2H_5)_3HCl$ ..	1,59	$N \begin{cases} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H_2Cl \end{cases}$	1,55
$N(C_2H_5)_3HBr$.	1,80		
$N(C_2H_5)_3HJ$	2,08		

[1]) L. Ramberg, Z. anorg. Ch. **50**, 441 (1906); vgl. a. Berl. Ber. **43**, 583 (1910).
[2]) A. Rosenheim und W. Stadler, Z. anorg. Ch. **49**, 10 (1906).
[3]) A. Hantzsch und Graf, Berl. Ber. **38**, 2159 (1905).
*) Die Konzentration ist hier Milligramm-Mol auf 100 g Lösungsmittel.

Aus den Daten Waldens seien folgende Schlußergebnisse angeführt:

Salze	M_{the}	$M_{gef.}$	Verdünnungen V	Assoziationsgrad $x = \frac{M_{gef.}}{M_{theor.}}$
$(C_6H_5)_3P(C_5H_{11})J$	460	959—1607	25,7—6	2,08—3,5
$N(C_3H_7)_4J$	313	705—1157	16—3,7	2,25—3,7
$N(C_5H_{11})_4J$	425	847—1458	26,5—5,5	2,0—3,43
$N(C_2H_5)_4Br$	210	412—694	13,3—2,2	1,99—3,31
$N(C_2H_5)_4Cl$	165,5	275—393	18,6—4,6	1,66—2,37
$N(C_2H_5)_3HCl$ ...	137,5	168,5—216,6	16,7—3,4	1,23—1,58
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$ ...	109,5	144,4—191,6	13,3—3	1,32—1,75
$N(C_2H_5)H_3Cl$ ...	81,5	103,5—136,5	12,7—3,4	1,27—1,68
$N(CH_3)_4SCN$ ...	132	174—367	27,5—3	1,32—2,78
NaSCN.........	81	60,6—80,6	30,2—6,6	1,34—1,0
,, ...	81	84,3—92,4	5,4—3,8	1,04—1,14
KSCN	97	86,8	18,7	1,12
,, ...	97	98,1—113,4	9,5—4,8	1,01—1,17
NH_4SCN	76	65,7	34,7	1,16
,, ...	76	77,5—96,2	12,9—5,7	1,02—1,27
NaJ	150	182—224	34,4—3,39	1,22—1,49

Säuren	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Assoziationsgrad	Konzentration
α-Carbopyrrolsäure[1] ...	111	99—107	1	0,38—3,62
α-$CH_2ClCOOH$ (kryosk.)[2]	94,5	93,6—98,3	1	1,11—5,27
β-$CH_2ClCOOH$ (kryosk.)[2]	94,5	93,2—93,4	1	1,03—2,49
Fester Rhodanwasserstoff-HSCN (kryoskop.)[3]	59	51	i = 1,1	2,2 Mole auf 1000 Mole CH_3COOH
Ölsäureozonid, $C_{18}H_{34}O_5$[4]	330	330—370	—	—
Pikrinsäure (kryoskop.)[5]	229	228	1	0,9
,, (ebulliosk.)[6]	229	229	1	2,0—6,06
,, (kryoskop.)[7]	229	228—233	1	0,6—3,0
p-Brombenzoesäure (ebullioskopisch)[6] ...	201	202	1	—

[1]) Magnanini, Z. physik. Ch. **3**, 350 (1889).
[2]) Mameli, Gazz. chim. **39**, II, 584 (1909).
[3]) Rück und Steinmetz, Z. anorg. Ch. **77**, 88 (1912).
[4]) Molinari und Soncini, Berl. Ber. **39**, 2735 (1906).
[5]) Auwers, Berl. Ber. **21**, 716 (1888).
[6]) Beckmann, Z. physik. Ch. **57**, 136 (1907); s. a. R. Meyer und Jaeger, Berl. Ber. **36**, 1560 (1903).
[7]) Walden, Z. physik. Ch. **94**, 323 (1920).

Tannin (Gerbsäure nach E. Fischer) dagegen verhält sich wie ein Kolloid (Paternò und Salimei, Kolloid-Zeitschr. **13**, 86 (1913).

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentration
Ameisensäure, HCOOH (kryoskop.)[1]	46	63—70	0,52—7,7
„ „ „ [2]	46	50,4—65,7	0,82—8,2
Benzoesäure, C_6H_5COOH (kryoskop.)[3]	122	123—146	0,85—19,95
„ „ (ebulliosk.)[4]	122	128—123	0,7—12,3

Giran (Compt. rend. **146**, 1393 (1908)) hat in Eisessiglösung die Phosphorsäuren untersucht und folgende Polymeriegrade gefunden:

Metaphosphorsäure	. $(HPO_3)_5$	zeitlich abnehmend
Pyrophosphorsäure	. $(H_4P_2O_7)_3$	
Orthophosphorsäure	. $(H_3PO_4)_{1\cdot 2}$	

Die wässerigen Lösungen der verschiedenen isomeren Metaphosphate hat G. Tammann (Z. physik. Ch. **6**, 128 (1890)) kryoskopisch untersucht.

Basen.

Pyridin, $C_5H_5N = 79$. $M_{gef.} = 77—64$. Patten, J. Phys. Ch. **6**, 578 (1902).

	M_{the}	Konzentration	$x = \frac{39}{\text{gef. K}}$
Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3$[5]	285	0,30—3,476	1—1,12
Methylmorphimethin, $C_{19}H_{23}NO_3$[5] ..	313	0,28—0,99	1,06—1,07
Acetylmethylmorphimethin-Jodmethylat, $C_{22}H_{28}NO_4J$[5]......	497	0,16—0,383	1—1,03

Die wasserhaltigen Morphinderivate spalten in Eisessig das Kristallwasser ab und geben daher bis zu viermal erhöhte Molekulardepressionen.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration
Pyrrol, C_4H_4NH[6]	67	65—85	0,368—18,81
N-Methylpyrrol[6]	81	81—111	0,83—21,66
N-Aethylpyrrol[6]	95	96—132	0 248—22,99
α—β Dimethylpyrrol[6]	95	98—119	0,366—12,69

[1]) Hentschel, Z. phys. Ch. 2, 309 (1888).
[2]) Jones und Murray, Amer. Chem. Jour. **30**, 198 (1903).
[3]) Beckmann, ils. 2, 732 (1888).
[4]) Ders. ils. 6, 450 (1890).
[5]) Kryoskopisch. N. v. Klobukow, Z. physik. Ch. 3, 476 (1889).
[6]) G. Magnanini, Z. phys. Ch. 3, 347 (1889).

Das Verhalten der Säuren läßt sich folgendermaßen charakterisieren:

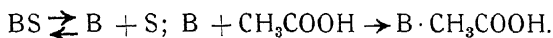
a) Anorganische, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure sind polymer, ähnlich verhält sich Wasser und Ameisensäure.

b) Organische Karbonsäuren dagegen weisen ein normales Molekulargewicht auf.

Die Basen sind in geringeren Konzentrationen monomolekular und lassen mit einer Steigerung der Konzentration (auf normale oder zweifach normale Lösungen) eine deutliche Tendenz zur Assoziation erkennen, — hierbei kann es das gebildete Salz sein, welches jene Polymerie hervorruft (s. o. Anilinacetat). Pyridin (bzw. Pyridinazetat) zeigt in erhöhtem Maße Solvatbildung.

Acidolyse (Solvolyse) in Eisessiglösungen.

Das Lösungsmittel CH_3COOH betätigt sich Salzen gegenüber noch in der Weise, daß es die Salzmolekeln in Base und Säure aufspaltet bzw. infolge der Massenwirkung die Säure im Salz verdrängt und dadurch die Zahl der osmotisch wirksamen Molekeln steigert (Acetat neben verdrängter Säure). Ein Salz B · S aus der Base B und der Säure S unterliegt dann der folgenden Umwandlung:

$$BS \rightleftarrows B + S;\quad B + CH_3COOH \rightarrow B \cdot CH_3COOH.$$

Walden (l. c., 320) gibt noch folgende Beispiele zu den eben erwähnten Fällen:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	v	i
Pikrate:				
Anilinpikrat	322	212—253	58—14,1	1,52—1,27
Piperidinpikrat	314	240—292	50,8—12,5	1,31—1,07
Triamylaminpikrat ...	456	339—479	63—8,4	1,34—0,95
Tetrapropylammoniumpikrat	414	471—790	25—5,7	(x = 1,14—1,93)
Natriumpikrat	251	117—129	24,5—9,3	2,15—1,95
Salizylate:				
Anilin-Salizylat	231	121—138	60,9—11,7	1,90—1,68
p-Toluidinsalizylat	245	132—137	42,9—10,2	1,86—1,79
Natriumsalizylat	160	78,3—88,0	46—9,6	2,04—1,82

Daß die großen i-Werte etwa durch reichliche Ionisation der gelösten Salze bedingt sein könnten, ist von vornherein auszuschalten, da in der Essigsäure als einem schwach ionisierenden Medium die Ionenkonzentration nur gering ist. Die Solvolyse der Salze ist teils vollständig, teils osmotisch nicht erkennbar (vgl. $N(C_3H_7)_4 \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$); sie betrifft die Salze sowohl der so „starken" Pikrinsäure ($K = 0{,}164$ nach C. Drucker), als auch der relativ schwachen Salizylsäure ($K = 1{,}0 \times 10^{-3}$), — die Essigsäure mit $K = 1{,}8 \times 10^{-5}$ steht zu der Pikrinsäure im Stärkeverhältnis von 1:10000. Daß nun das Salz einer der stärksten Säuren mit einer der stärksten Basen (Natriumpikrat) durch die Essigsäure bei 16,5° total gespalten wird, während Tetrapropylammoniumpikrat scheinbar gar nicht und sogar Anilinpikrat weniger solvolysiert sind, ist eine ganz unerwartete Erscheinung. Sie würde besagen, daß die Elektroaffinität des Pikrinsäure- und Natriumions in Eisessiglösung ganz erheblich modifiziert und geschwächt wird.

3. Propionsäure. Siedepunkt 141°.

Von E. Beckmann (Z. physik. Ch. **57**, 136, 142 (1907)) wurde die molekulare Siedepunktserhöhung $K_1 = 35{,}1$ gefunden. $K_{theor.} = \frac{0{,}02\ T^2}{\lambda} = \frac{0{,}02\ (273 + 141)^2}{140{,}6} = 37{,}5$. Diphenylamin verhielt sich monomolekular.

	c	gef. K_1	$i = \frac{K_1}{35{,}1}$
Propionsaures Natrium, $C_2H_5COONa = 96{,}09$	1,09—4,04	37,6—37,4	> 1

4. Buttersäure. Siedepunkt 164°.

E. Beckmann (l. c.) fand mit Hilfe von Diphenylamin die Siedepunktskonstante = 39,4. $K_{theor.} = \frac{0{,}02\ T^2}{\lambda} = \frac{0{,}02(273 + 164)^2}{163{,}5} = 33{,}5$.

n-Buttersaures Natrium $C_3H_7COONa = 110{,}1$	0,97—3,73	41,1—42,1	i > 1.

5. Chloressigsäure, $CH_2ClCOOH$.

Für die β-Modifikation vom Schmelzpunkt 61,18° hat Mameli (Gazz. chim. 39, II, 579 (1909)) die kryoskopische Konstante $K = 52$ ermittelt und folgende hierhergehörige Messungen ausgeführt:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration c
$POCl_3$	153,4	125,9—179,9	0,288—5,47
H_2O	18	19,1—26,3	0,49—12,15
Anilin, $C_6H_5NH_2$	93	87,6—75,4	0,88—4,65
Pyridin, C_5H_5N	79	68,4—59,6	0,64—3,38
Chinolin, C_9H_7N	130	107,5—88,4	0,99—4,96
Essigsäure, CH_3COOH	60	im Mittel 60	0,30—2,62

Da die Dielektrizitätskonstante der Chloressigsäure relativ groß ist, und zwar $\varepsilon = 20$ bei 62° (Walden), muß sie ein erheblich dissoziierendes Lösungsmittel für Salze sein.

6. Benzoesäure als kryoskopisches Solvens.

Schmelzpunkt 122,8°; Konstante K = 78,5.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat.	Assoziation x
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$	169	176—161	0,896—6,737	1
α-Pyrrolkarbonsäure, $C_5H_5NO_2$	111	213—209	1,059—6,38	2
Salizylsäure, $C_6H_4(OH)COOH$	138	258—271	1,125—6,838	2
m-Oxybenzoesäure, $C_6H_4(OH)COOH$	138	379—506	1,011—6,74	2,7—3,7
p-Oxybenzoesäure, $C_6H_4(OH)COOH$	138	128—138	0,978—6,017	1
Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$	112	111—113	1,008—6,404	1
m-Aminobenzoesäure, $C_6H_4(NH_2)COOH$	137	141—151	1,02—6,53	1

Garelli und G. Ciamician, Z. physik. Ch. **18**, 55 (1895); s. a. **21**, 120 (1896); Gazz. chim. **24**, II, 238 (1894).

Besonders fällt hier die verschiedene Tendenz der Säuren zur Assoziation auf, z. B. bei den drei isomeren Oxybenzoesäuren.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	
		180	0,59
		183	0,71
$FeCl_3$[1]	162,5	165	1,898
		237	2,07
		212	2,21

[1]) Timmermans, Bull. Acad. Belg. **XX**,n 1—2 (1906).

Aus diesen unregelmäßigen Daten läßt sich nur folgern, daß die gelösten Molekeln zur Polymerie neigen, daneben aber Solvate bilden oder chemisch mit dem Solvens reagieren.

7. Stearinsäure, $C_{17}H_{35}COOH$.

Kryoskopisches Solvens. Schmelzpunkt 64°; Konstante = 45 (von Eykman mit einem Präparat vom Schmelzpunkt 53° ermittelt, daher wohl ungenau (zu klein)).

Methylanilin, β-Naphthylamin, Diphenylamin, Benzoesäure, Salizylsäure geben sämtlich die normale Gefrierpunktskonstante, sind also monomolekular gelöst (J. F. Eykman, Z. physik. Ch. **4**, 504 (1889)).

Für Urethan und stearinsaures Natrium, $C_{17}H_{34}COONa$, fand E. Beckmann (Z. physik. Ch. **57**, 142 (1907)) eine mit der Konzentration abnehmende Konstante K_1, daher tritt hierbei eine steigende Assoziation $x = \frac{45}{K_1}$ auf.

Die Dielektrizitätskonstanten der Benzoesäure und Stearinsäure werden klein, voraussichtlich $\varepsilon = 3$—4 sein, daher wird das Lösungs- und Dissoziationsvermögen dieser Säuren für typische Salze sehr gering, der Polymeriegrad der letzteren aber erheblich sein. Störungen werden auch durch Solvatbildung (saure und übersaure Salze) hervorgerufen werden.

III. Gruppe. Zusammengesetzte Ester. R'COOR.

Diese Körperklasse hat bisher nur eine geringe Verwendung für die Untersuchung der Elektrolyte gefunden. In Betracht kommen wesentlich die zwei Ester: Essigsäuremethylester, CH_3COOCH_3, und Essigsäureäthylester, $CH_3COOC_2H_5$. Die beiden Verbindungen gehören zu den wenig oder nicht assoziierten Flüssigkeiten; ihre Dielektrizitätskonstanten sind gering:

CH_3COOCH_3 .... $\varepsilon = 7{,}1$
$CH_3COOC_2H_5$ .... $\varepsilon = 6{,}1$

Wir werden daher erwarten können, daß die starken binären Salze in diesen Solventien nur zu einem geringen Betrage dissoziiert bzw. als assoziierte Molekeln gelöst sind. Wenn der Zusammenhang zwischen der Größe der Dielektrizitätskonstante des Mediums und dem Dissoziationsgrad des gelösten Elektrolyten zu Recht besteht, so sollten wir erwarten, daß zwischen den beiden Solventien Essigsäure ($\varepsilon =$ 6—9,7) und Essigsäureester ($\varepsilon = 6$—7) eine gewisse Ähnlichkeit in

dem Dissoziationsvermögen bestehen wird. Polymerie, Solvatbildung und Solvolyse der gelösten Salze müssen je nach ihrer chemischen Natur bald mehr, bald weniger hervortreten.

1. Methylacetat als ebullioskopisches Solvens für Salze.

Schroeder und Steiner (Journ. pr. Ch. **79**, 49 (1909)) haben die Siedekonstante K = 20,61 empirisch bestimmt. Sie ergab sich nicht ganz in Übereinstimmung mit der thermodynamisch berechneten Größe $K = \frac{0,02\,(56,4 + 273)^2}{\lambda} = 21,9—22,2$ (vgl. Landolt-Börnsteins Tabellen, 799 (1912)). Mit dieser Konstante K = 20,61 erhielten sie folgende Molekulargrößen:

	$M_{gef.}$	$M_{theor.}$	p in 100 g Solvens	$100\,\alpha = (i-1)$ $\left(\frac{M_{theor.}}{M_{gef.}} - \right.$ × 100
NaCNS	81,1	38,12—62	0,17—0,96	113—31%
KCNS	97,2	53,3—61,7	0,16—0,47	82—58%
LiCl ..	42,5	36,3—41,2	0,15—0,19	17—3%
LiBr...	87,0	38,0—84,1	0,126—1,133	130—4%
LiJ....	134,0	76,6—103,8	0,143—0,657	75—29%
LiCNS	65,1	29,0—43,0	0,11—0,65	124—51%
				$i = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$
$Ca(NO_3)_2$	164,2	93,2—161,8	0,26—2,87	1,76—1,01
BaJ_2	391,3	207,8—231,3	0,72—2,54	1,88—1,69
$CoBr_2$ (blaue Lösg.)	218,9	95,0—121,0	0,32—2,19	2,31—1,81
$Co(NO_3)_2$	183,1	98,6—145	0,39—2,73 (partielle) Zersetzung)	1,86—1,26
$Zn(NO_3)_2$	189,5	100,7—203,5	0,391—4,747	1,88—0,93
CdJ_2	366,3	171,8—183,3	0,9417—1,503	2,13—2,0
$CuCl_2$ ...	134,5	62—65	0,304—0,370	2,17—2,07
$CuBr_2$ ...	223,5	195	0,492	—
$HgCl_2$....	271	228—265	1,02—19,2	1,19—1,02
$HgBr_2$ ...	359,9	286—343	1,34—17,3	1,26—1,05
HgJ_2	454	335—408	1,07—1,55	1,36—1,11
$Hg(CN)_2$.	252	250—250	0,57—1,58	1,0
$SnCl_2$ ...	189,9	108—124	0,410—3,185	1,76—1,53
$BiCl_3$	315	189—238,5	0,661—4,69	1,67—1,32

Sämtliche Resultate sind durchaus eigenartig; sie fallen derart aus allem Gewohnten heraus, daß man sie nur mit Vorbehalt diskutieren

kann. Methylacetat gehört bekanntlich zu den schwachen Ionisierungsmitteln; die Leitfähigkeit der gelösten binären Salze ist gering und zeigt mit der Verdünnung Erscheinungen[1]) (Maxima, Minima), wie wir sie nur für schwache Ionisatoren kennen, — tatsächlich ist seine Dielektrizitätskonstante gering, $\varepsilon = 7{,}1$, also ähnlich der Essigsäure und dem Anilin. Ungeachtet dessen soll nach den obigen ebullioskopischen Befunden nicht nur eine erhebliche, sondern sogar eine 100prozentige Ionenspaltung existieren, ja in einzelnen Fällen sogar eine Überdissoziation, da $i > 2{,}0$ bei binären Salzen sich ergibt.

Das Unwahrscheinliche dieser Molekulargewichte tritt auch dann zutage, wenn wir den Einfluß der Konzentrationsänderung prüfen; so soll beim NaSCN die Verschiebung der Konzentration von $p = 0{,}17$ bis 0,96 eine Verschiebung des α-Wertes von $100\,\alpha = 113$ auf $100\,\alpha = 31$ bewirken, oder beim Salz $Ca(NO_3)_2$ von $i = 1{,}76$ auf 1,01, wenn $p = 0{,}26$ auf 2,87 steigt. Nicht allein die binären Salze geben anomal große Dissoziationsgrade, auch die nicht hygroskopischen ternären Salze führen zu ungewöhnlichen Resultaten. So hat Kadmiumjodid, CdJ_2, in dem vorzüglichen Ionisator Wasser bei $v = 20$ kryoskopisch $i = 1{,}80$ ergeben, während hier in einem der schlechtesten Ionisierungsmittel $i = 2$ sein soll.

Mit derselben Siedekonstante $K = 20{,}6$ erhielt P. Walden (unveröffentlichte Resultate) in Methylacetat, das mit P_2O_5 getrocknet worden war, folgende Resultate (Dichte des Esters beim Siedepunkt $d_{56} = 0{,}883$):

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration	Assoziation
$N(C_5H_{11})_4J$	425	796—962	1,6—6,26 (v = 30—7,7)	
Tetrapropylammoniumpikrat .	414	863—921	3,27—10,65	2—2,5
$N(C_5H_{11})_3 \cdot HBr$	308	487—678	1,89—5,85	1,5—2
„ v = 9		521	3,81	1,7
$N(C_5H_{11})_3HCl$..............	263,4	271—350	1,78—6,05	1,0—1,3
„ v = ca. 10 ...		300	2,74	1,14
$N(C_5H_{11})_3 \cdot HF$ v = ca. 10 ...	247	375—399	2,49—5,62	1,5—1,6
$N(C_5H_{11})_3 \cdot HCNS$	286	397—452	2,52—6,07	1,4—1,6
„ v = ca. 10		415	3,32	1,5
Säuren:				
Benzoesäure	122	119—121	2,42—6,06	1,0
C_6H_5COOH	122	116—122[2])	1,75—11,09	1
Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ ..	229	231—227	4,0—8,05	1,0

[1]) P. Walden, Bull. Acad. Imp. Sc., St. Petersburg, **1913**, 990, 1084.

[2]) Beckmann, Z. physik. Ch. **18**, 487 (1895).

Mit Hilfe dieser binären Salze weist nun das Methylacetat als Solvens Erscheinungen auf, welche in den Rahmen der schwachen Ionisierungsmittel sich sehr wohl einfügen. Die untersuchten Salze erscheinen der Erwartung gemäß als assoziiert. Hinsichtlich des Grades der Assoziation der Molekeln in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution des Salzes erkennen wir, daß 1. die tetraalkylierten Salze eine größere Autokomplexbildung zeigen als die trisubstituierten, 2. unter den trisubstituierten (bei gleichem Kation) die Assoziation steigt in der Reihenfolge (bei v = ca. 10 l)

	Chlorid <	Fluorid ≤	Rhodanid <	Bromid
Assoziationsgrad x =	1,14	1,50	1,5	1,7

Die Säuren (Pikrin- und Benzoesäure) sind dagegen monomolekular gelöst.

2. Äthylacetat, $CH_3COOC_2H_5$.

Für den bei 75,5°*) siedenden Ester fand E. Beckmann (Z. physik. Ch. **58**, 557 (1907)) die molekulare Siedepunktserhöhung K = 27,9.

Das Beobachtungsmaterial ist hier für Elektrolyte sehr spärlich und bietet infolgedessen keine Grundlagen für eine Diskussion dar. Doch läßt sich auf Grund der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 6,1$ (Löwe) vorhersagen, daß Erscheinungen der Assoziation hier noch deutlicher hervortreten werden, als in dem Methylacetat.

	M_{the}	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentration
$HgCl_2$[1].	270,9	254,9—269,2	0,79—3,49
$HgBr_2$[1]	359,8	330—351,4	0,57—2,06
	453,8	413,7—442,3	0,32—0,84
Benzoesäure[2]	122	121—144	0,79—18,55
„ [3]	122	119—135	2,55—15,58
Jod, J_2[4]	254	korr. M: 245	—
K-Salz der Diphenylviolursäure[5]	347	353	0,8
Trixanthogenamidkuprochlorid, $Cu(CSNH_2OC_2H_5)_3Cl$[6].......	414	502—338	2,8—12
Dixanthogenamidkuprochlorid, $Cu(CSNH_2OC_2H_5)_2Cl$[6].......	309	328	(Solvolyse) 5

[1]) A. Naumann, Berl. Ber. **43**, 315 (1910). [2]) Beckmann, Z. physik. Ch. **6**, 456 (1892). [3]) Beckmann, ib. **18**, 491 (1895). [4]) Beckmann, ib. **58**, 558 (1907). [5]) Hantzsch und R. Robison, Berl. Ber. **43**, 61 (1910). [6]) A. Rosenheim und W. Stadler, Z. anorg. Ch. **49**, 10 (1906). K = 26,80.

*) Das reine Äthylacetat besitzt die Dichte $d_0/_4 = 0,92450$, den Siedepunkt 77,15° bei 760 mm und den Erstarrungspunkt —83,6° (Timmermans, 1922).

Es erscheint wenig wahrscheinlich, daß in diesem äußerst schlechten Ionisierungsmittel die Halbelektrolyte $HgBr_2$ und HgJ_2 bei den gemessenen Konzentrationen bereits i = 1,10 haben sollen. Wohl muß hier aber Solvolyse und Solvatbildung erwartet werden.

IV. Gruppe. Ketone.

Die leichte Zugänglichkeit des Acetons als Solvens für ebullioskopische Untersuchungen einerseits, die dürftigen und widersprechenden Experimentaluntersuchungen über Molekulargrößen gelöster Salze in Aceton andererseits stehen in einem bedauernswerten Mißverhältnis

Formel	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentration	
Jod, J_2[1]	254	213—203	1,93—8,77	
NaJ[2] ..	149,9	133,2—143,0	1,78—4,56 (v = 11,2)	1,13—1,05
	149,9	normal	—	1,0
NH_4CNS[2]	76,2	88,1—101,6	2,0—5,19	0,87—0,75
„ [3]	76,2	normal		1,0
$LiCl$[3]	42,5	normal		1,0
„ [4]	42,5	—		—
CdJ_2[3]	366	normal		1,0
„ [5]	366	448,6—510,7	3,2—14,9	0,81—0,71
$HgCl_2$[3]	271,2	normal	—	1,0
„ [2]	271,2	271,2—267,9	11,16—6,99	1,0—1,01
$CuCl_2$[6]	134	165—189	0,22—1,23	0,81—0,71
$FeCl_3$[7]	162,5	140—168,4—107	1,23—2,61—3,13	—
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$[8]	267	237—293	0,64—2,16	1,13—0,91
$MoO(OH)_2Cl_2$[9]	217	220,8—236,1	—	1
$LiNO_3$[10]	69,07	83,1—154,7	(v = ca. 10—1)	0,83—0,45
$C_6H_{15}O_8B$ = Bormannitsäure[11]				

[1]) Beckmann Z. physik. Ch. **17** 128 (1906).
[2]) Jones Amer. Chem. Journ. **27** 16 (1902). K = 17,25.
[3]) Dutoit und Friderich, Bull. soc. chim. (3) **19**, 334 (1898); ebenso Mc Bain und Coleman, Ch. Zentralbl. 1920, III, 370.
[4]) Zu wenig löslich, um M zu messen (Jones, l. c.).
[5]) Jones und Mahin, Z. physik. Ch. **69**, 417 (1909).
[6]) Ley, Z. physik. Ch. **22**, 82 (1897). K = 16,7.
[7]) Timmermans, Bull. Acad. Belg. XX, Nr. 1—2 (1906).
[8]) Piccini, Z. anorg. Ch. **8**, 118 (1895).
[9]) Vandenberghe, Z. anorg. Ch. **10**, 47 (1895).
[10]) Jones und Mahin, Z. physik. Ch. **69**, 406 (1909).
[11]) Fox und Gauge, Journ. Chem. Soc. **99**, 1075 (1911).

zueinander und zeigen, daß das wissenschaftliche Interesse für derartige Fragen gegenwärtig leider im Erlöschen begriffen ist.

1. Aceton, CH_3COCH_3, als ebullioskopisches Lösungsmittel.

Siedepunkt 56,3°. Die molekulare Siedepunktserhöhung wurde von E. Beckmann (Z. physik. Ch. **6**, 437 (1890)) zu K = 16,7 ermittelt. H. C. Jones (Amer. Chem. J. **27**, 16 (1902)) fand K = 17,25. Theoretisch ergibt die Gleichung $K = \frac{0,02\,T^2}{\lambda} = \frac{0,02\,(273 + 56,3)^2}{125,3}$ $= 17,2$.

Die Dielektrizitätskonstante ist $\varepsilon_{20} = 21,7$ (Walden). S. Tabelle Seite 146.

Diese Daten können uns keinen erschöpfenden Einblick in die Molekulargröße der Salze in Acetonlösungen geben; zudem sind sie gerade für die einfachsten Salztypen NaJ, NH_4SCN, LiCl mit Widersprüchen behaftet, — die einen finden für NaJ merkliche Dissoziation i>1, die anderen sagen, daß das Molekulargewicht normal sein soll, tatsächlich besitzt es in Aceton ein erhebliches Leitungsvermögen, ist also dissoziiert, folglich kann das „normale" Molekulargewicht durch Solvatation und Ionenspaltung aus dem polymeren Salz $(NaJ)_x$ vorgetäuscht sein. In der gelbgrünen Lösung von Kupferchlorid liegen solche polymere Molekeln augenscheinlich vor, ebenso treten Ammoniumrhodanid und Kadmiumjodid nach Jones polymer auf.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	c	Asso-ziation x	Bei v = 10 x =	Bei v = 4 x =
$N(C_3H_7)_4NO_3$ ..	248	267—321	1,35—7,17 (v=24,4—4,6)	1,08—1,29	1,10	—
$N(C_3H_7)_4J$	313	315—325	2,1—3,9 (v = 20—10,7)	1,0—1,04	1,04	1,15[1]
$N(C_5H_{11})_4J$ ...	425	406—447	2,07—9,08 (v = 27,3—6,2)	0,96—1,05	1,0	—
$N(C_3H_7)_3 \cdot HBr$	224	258—299	2,30—19,2	1,15—1,33	1,17	—
$N(C_5H_{11})_3HCl$..	263,5	296—321	1,10—4,26	1,12—1,22	1,19	—
$N(C_3H_7)_3 \cdot HCl$.	179	202—199	0,90—2,6	1,13	1,13	—
$N(C_5H_{11})_3 \cdot HBr$	308	319—322	1,63—3,52	1,05	1,06	—
$N(C_5H_{11})_3HCNS$	288	309—316	1,51—3,48	1,07—1,09	1,10	—
$N(C_3H_7)_4J$[1] ...	313	329—284	13,74—7,97	1,05—0.9	—	1,15
$N(C_3H_7)_4 \cdot NO$[1]$)_3$	248	342—283	57,0—24,0	1,38—1,15	—	1,15

[1]) Turner und Pollard, Journ. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914). Die Konzentration ist Milligramm-Molekeln pro 100 g Solvens.

Die Widersprüche in den Angaben der einzelnen Forscher mögen zum Teil auf die Hygroskopizität der untersuchten Salze, teils auf die Flüchtigkeit (und vielleicht auf die Verunreinigungen) des Lösungsmittels zurückgeführt werden.

Es war nun von Wert, speziell in Aceton als Lösungs- und Ionisierungsmittel die Molekulargewichte verschieden gebauter binärer Salze zu kennen. Infolgedessen habe ich (nach unveröffentlichten Untersuchungen, P. Walden) eine Reihe löslicher Salze ausgewählt und untersucht.

Die Siedekonstante war $K = 17,2$. Dichte $d_{56} = 0,751$. (S. Tabelle Seite 147.)

Salze der Anisyl-furazan-carbonsäure $C_9H_7ON_2COOMe$; $K = 17,2$.

	Lösung	$M_{theor.}$	M_σ
Li-Salz	karminrot	275	300—293
Na-Salz	violett	291	281—290
K-Salz	violettblau	307	282, 287
Rb-Salz	blauviolett	353	345, 344
Cs-Salz	reinblau	401	365, 424

A. Hantzsch und J. Heilbron, Berl. Ber. 43, 77 (1910).

Säuren:	$M_{theor.}$	M_o		Assoziation x
C_6H_5COOH[1] ...	122	124—126	1,01—3,12	1,0
,, [2] ...	122	117—130	2,45—23,0	—
,, [3] ...	122	117	4,99	1,0
Pikrinsäure[1]. ...	229	233—231	2,16—8,62	1,0
Salizylsäure[1] ...	138	146—144	1,37—3,72	1,0
Essigsäure[1]	60	62—64	2,06—5,30	1,0
Bromessigsäure[1]	138,9	139—136	5,28—10,3	1,0

Basen. Es wurden auch Basen untersucht, und zwar Dimethylpyron, Diphenylamin, p-Toluidin, Anilin, Dimethylanilin und Benzylamin, — sie ergaben alle ein normales Molekulargewicht, ohne eine nennenswerte Assoziation mit der Veränderung der Konzentration zu zeigen (P. Walden).

Sämtliche gemessenen Salze weisen also in den untersuchten Konzentrationsgebieten eine geringe Assoziation auf. Gleichzeitig sind

[1]) P. Walden (nach unveröffentlichten Versuchen).
[2]) Beckmann, Z. physik. Ch. 6, 458 (1890).
[3]) Landsberger, Z. anorg. Ch. 17, 432 (1898).

sie in Ionen gespalten, und namentlich die tetraalkylierten Jodide weisen eine erhebliche elektrolytische Leitfähigkeit auf.

Die Erscheinungen in den Acetonlösungen lassen sich also dahin zusammenfassen, daß

1. Salze, die auch in wässerigen Lösungen äußerst schwache Elektrolyte sind, z. B. $HgCl_2$, in Aceton als normale Molekeln gelöst sind;
2. gute binäre (und ternäre) Elektrolyte, z. B. Alkali- und substituierte Ammoniumsalze, trotz vorhandener Ionenspaltung noch in assoziierten Molekeln fortbestehen, wobei diese Aufspaltung mit der Verdünnung fortschreitet;
3. die Assoziation x bei den Chloriden wenig größer zu sein scheint als bei Rhodaniden und Bromiden (bzw. die letzteren stärker dissoziieren), z. B. beim Typus $N(C_5H_{11})_3XH$ ($v = 10$):

	Chlorid	>	Rhodanid	≥	Bromid
x =	1,19	>	1,10	≥	1,06

4. organische Säuren (schwache, wie z. B. Essigsäure, und starke, wie z. B. Bromessigsäure und Pikrinsäure), ebenso wie Basen monomolar gelöst erscheinen.

Die Tatsache, daß binäre Salze (z. B. NaJ, NH_4SCN, Jodide, Bromide, Chloride und Rhodanide alkylierter Ammoniumbasen) sogar in Aceton noch in teilweise assoziierten Molekeln weiterbestehen, ist sehr beachtenswert, da ja die dissoziierende Kraft dieses Solvens erheblich ist (die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 21,7$). Diese Tatsache zeigt, daß jene Autokomplexe der binären Alkali- und Ammoniumsalze durch eine relativ große Stabilität sich auszeichnen, demnach durch ihr Vorhandensein sowohl die Berechnung des Dissoziationsgrades, als auch die Ermittlung der Überführungszahlen, Reaktionsgeschwindigkeiten usw. nicht unwesentlich beeinflussen müssen.

Es sei noch hervorgehoben, daß die Salze, welche leicht zur Solvatbildung (zu Hydraten, Alkoholaten usw., wie z. B. LiCl, NaJ) neigen, auch in Acetonlösungen solche Acetonate bilden mögen; deutliche Anzeichen hierfür (Maximum von M) zeigt z. B. $FeCl_3$.

In seinem Verhalten ähnelt Aceton dem Lösungsmittel Propylalkohol, indem in beiden z. B. NaJ zwischen $v = 1—10$ normale bis schwach dissoziierte Molekeln repräsentiert. Beide Solventien haben auch wenig voneinander differierende Dielektrizitätskonstanten, und zwar Aceton $\varepsilon = 21,7$, Propylalkohol $\varepsilon = 22,2$.

2. Acetophenon, $CH_3COC_6H_5$.

Kryoskopisch: Schmelzpunkt 19,5°. Konstante K = 56,5 (Garelli und Montanari, Gazz. chim. 24, II, 229 (1894)). Dielektrizitätskonstante ε_{20} = 18,1 (Walden).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	i_k
H_2S[1]	34	34	1,0
CO_2[1]	44	44	1,0
C_2H_2[1]	26	26,3	0,95
N_2O[1]	44	44	1,0
Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$	229	219—222 Konz. 1,09-4,12	1

Verschiedene Pikrate: Bruni und Caprenè, Gazz. chim. 28, II, 71 (1898). Schmelzpunkt 19,5°. Kryoskopische Konstante = 56,5. Die Pikrate schwacher Basen sind auch in höheren Konzentrationen total gespalten, diejenigen stärkerer Basen sind hierbei partiell solvolysiert.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat.	Assoziation x
Anilin, $C_6H_5NH_2$[2]	93	92—97	1,11—4,636	> 1
Benzoesäure, C_6H_5COOH[3] ...	122	129—140	1,029—4,099	> 1
Salizylsäure, $C_6H_4(OH)COOH$[3]	138	148—148	1,076—4,23	> 1
Jod, J_2[3]	254	480—489	1,42—2,36	

K = 55,5. Camphocarbonsäure ist etwas assoziiert, gibt mit Piperidin saure Komplexe, wobei 1 Mol Base sich mit 2—3 Mol. Säure verbindet (Bredig, Z. f. Elektroch. **24**, 296 (1918)).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration
Berylliumpikrat, $Be[C_6H_2(NO_3)_2O]_2$[4]	465	465—471	0,41—0,58

[1]) Garelli und Falciola, Ch. Zentralbl. 1904, I, 872.
[2]) Garelli und Ciamician, Z. physik. Ch. **18**, 53 (1895); Gazz. chim. **24**, II, 244 (1894).
[3]) Gautier und Charpy, Compt. rend. **110**, 190 (1890).
[4]) Glaßmann, Berl. Ber. **40**, 3059 (1907).

Anmerkung. Nach Luginin und Dupont (Bull. Soc. Chim. (4) **9**, 219 (1911)) ist die Schmelzwärme w = 33,1. Hieraus ergibt sich für die kryoskopische Konstante $K = \frac{0{,}02\,T^2}{w} = \frac{0{,}02 \cdot 292{,}5^2}{33{,}1} = 51{,}7$. Bei Anwendung dieses Wertes würden die obigen geringen Assoziationen verschwinden und die gelösten Säuren als monomolekular erscheinen.

3. Benzophenon, $C_6H_5COC_6H_5$.

Schmelzpunkt 48,1°. Kryoskopische Konstante = 98.

Phenylpropionsäure, $C_6H_5CH_2CH_2COOH$. M = 150; $M_{gef.}$ = 172 bis 186 bei der Konzentration 1,54—8,21 (Eykman, Z. physik. Ch. **4**, 504 (1889)).

$FeCl_3$. $M_{theor.}$ = 162,5. $M_{gef.}$ = 289—210. p = 0,66—1,06 (Timmermans, Bull. Acad. Belg. XX Nr. 1—2 (1906)).

Die Zunahme der Konzentration bewirkt eine Abnahme des Molekulargewichts, was entschieden auf eine Solvatbildung oder zeitlich verlaufende chemische Wechselwirkung hinweist; außerdem liegt eine Polymerie der Salzmolekeln vor.

Die Dielektrizitätskonstante des überschmolzenen Benzophenons bei 20° = 13,3 (Walden).

4. Dimethylpyron als Solvens

ist von G. Poma (1911) erstmalig angewandt worden. Kryoskopische Konstante bei 132° K = 64,6. (Gazz. chim. **41**, II, 518 (1911)).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentrat.	V	i
LiCl	42,5	41—48	0,72—2,07	6—2	1,04—0,9
LiBr	86,9	62—63	0,64—2,01	13,6—4,3	1,40—1,38
NaJ	150	99—97—96	0,85—4,45	17,6—3,4	1,51—1,54
$N(CH_3)_3C_6H_5 \cdot J$	263	146—168	1,93—4,46	13,6—5,9	1,80—1,56
$N(CH_3)(C_2H_5)_2C_7H_7 \cdot J$	305	164—169	2,0—4,66	15,2—6,5	1,86—1,82

Das Solvens weist Anomalien auf ähnlich den schwächer ionisierenden Ketonen. Neben einer Ionenspaltung werden auch hier Polymerie und Solvatbildung anzunehmen sein; die große Änderung von i bei relativ kleiner Änderung von V beim Salz Trimethylphenylammoniumjodid weist noch auf chemische Eingriffe (Solvolyse) hin, ebenso ist die Größe des i-Wertes vom Salz Methyldiäthyltolylammoniumjodid nur durch eine Spaltung (durch das Solvens bei 132°) erklärlich.

An die Ketone wollen wir die Äther anschließen.

V. Gruppe. Äther.

Unter den Äthern $\frac{R}{R}\!\!>\!O$ ist bisher nur der gewöhnliche Äthyläther $(C_2H_5)_2O$ als Lösungsmittel in der Ebullioskopie zur Verwendung gekommen. Die Körperklasse der Äther zeichnet sich durch ein geringes Lösungsvermögen für binäre (anorganische) Salze aus, ist daher wohl aus diesem Grunde vernachlässigt worden.

1. Äthyläther, $(C_2H_5)_2O$.

Siedepunkt 35,0° (bzw. 34,60°, Timmermans). Wegen seiner kleinen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 4{,}2$—$4{,}4$ müssen wir den Äthyläther als ein schlecht disgregierendes Medium ansprechen. K = 21.1 (E. Beckmann).

Substanz	M_{the}	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentrat.	$\frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$	Assoziation $x = \frac{1}{i_c}$
$ZnCl_2$[1])	136	230—540	—	0,58—0,25	1,7—4,0
$HgCl_2$[1])	271	305—346	—	0,9—0,8	1,12—1,27
„ [2])	271	277	1,84	0,98	1,02
$FeCl_3$[1])	162,5	160—180	2,82—8,77	1,1—0,9	— 1,1
„ [3])	162,5	131—200	2,0—11,5	1,1—0,8	— 1,23
„ [4])	162,5	152,7	2,32	—	—
„ [5])	162,5	164—175	5,6—12,7	0,99—0,93	1,01—1,07
$AlCl_3$[5])	133,5	137—189	3,14—13,8	0,98—0,71	1,03—1,4
$SbCl_3$[1])	226,5	229—270		0,99—0,84	1,01—1,19
$UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$[1]) .	504	870—604		0,58—0,83	1,72—1,2
$MoO(OH)_2Cl_2$[6])	217	208,6—229		1	1
$Hg[C(NO_2)_3]_2$[7]) ..	500,6	548—496	3,5—9	1	1
$Sn(C_2H_5)_2J_2$[8])	430	450—460	7,9—2,8	< 1	> 1
Zinntriäthyl, $Sn(C_2H_5)_3$[9]) ..	206	235,5—354	0,7—3,6	< 1	> 1
Metallketyle, $(Ar)_2C—OK$[10])		monomolekular			

Lespieau, Compt. rend. **125**, 1095 (1897).
Strömholm, Z. physik. Ch. **44**, 66 (1903).
Muller, Compt. rend. **118**, 646 (1894).
Timmermans (1906).
Beckmann, Z. physik. Ch. **46**, 860 (1903).
Vandenberghe, Z. anorg. Ch. **10**, 47 (1895).
Ley und Kissel, Berl. Ber. **32**, 1367 (1899).
Pfeiffer, Z. anorg. Ch. **16**, 89 (1898).
Rügheimer, Lieb. Ann. **364**, 53 (1909).
W. Schlenk und A. Thal, Berl. Ber. **46**, 2840 (1914).

Substanz	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentrat.	$i_s = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$	Assoziation $x = \frac{1}{i_s}$
Na-Salz des camphocarbonsauren Amyls[1]	288	849	9,3		3
Camphocarbonsäure[1]	196	250—285	5,7—22		1—2
Camphocarbonsaures Amyl[1]	266	278—259	8,6—8,3		≥ 1
Benzoesäure[2]	122	120—148	1,26—22,1		1—1,2
Malonsäure[2]	104	110	2,08		1
Salizylsäure[2]	138	137—136	1,4 bis 2,86—4,66		1
Pyrogallussäure[2]	126	129	1,94		1
Anilin[2]	93	93,45	1,83—2,15		1
Chinolin[2]	129	128	2,41		1
Diphenylamin[3]	169	171—169	(8,45-20,1)		1
Fester Rhodanwasserstoff, HSCN[4]	59	64,7—61	1,555-3,51		

[1]) Brühl und Schroeder, Berl. Ber. **34**, 2515 (1904). [2]) Beckmann, Z. physik. Ch. **6**, 457 (1890), sowie **3**, 604 (1889) und **4**, 542 (1889) K= 21,1. [3]) Nernst, Z. physik. Ch. **6**, 576 (1890). [4]) Rosenheim und Levy, Berl. Ber. **40**, 2169 (1907).

Benzoesäure ist monomolekular, gibt mit Piperidin saure Salze (1 Mol Base mit < 2 Mol Säure) :Bredig, Z. f. Elektroch. **24**, 296 (1918).

Als F. M. Raoult (Z. physik. Ch. **2**, 353 (1888)) seine vorbildlichen Dampfdruckmessungen ätherischer Lösungen ausführte, schloß er in die Zahl der Untersuchungsobjekte auch folgende Verbindungen ein: Cyansäure CNOH, Benzoesäure C_6H_5COOH, Trichloressigsäure CCl_3COOH, Anilin $C_6H_5NH_2$, Quecksilberäthyl $(C_2H_5)_2Hg$ und Antimontrichlorid $SbCl_3$. Sämtliche genannten Stoffe verhielten sich normal, d. h. wurden als monomolekular gelöst betrachtet. Hieraus bildete sich anfänglich die Ansicht, daß der Äther ein disgregierendes, depolymerisierendes Agens sei. Was lehren nun die Salze? Sämtliche Salze bekunden in ätherischer Lösung die Tendenz zur Assoziation; einzelne, wie Zinkchlorid und das Na-Salz des camphocarbonsauren Amyls, sind drei- bis vierfach molekular, andere, wie $HgCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, sind nahezu monomolekular[1]); die Säure des

[1]) Zu beachten ist jedoch, daß Solvatbildung die Molekulargrößen entstellen kann. Die Halogenide von Quecksilber und Aluminium (vgl. Nicklès, Jahresb. 1861, 200), sowie $FeCl_3$ geben auch feste Molekularverbindungen ($FeCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, vgl. A. Forster, Cooper und Jarrow, J. Chem. Soc. **111**, 809, 1917.

hochpolymeren Natriumsalzes ist jedoch monomolekular. In keinem einzigen Falle liegen Anzeichen für eine elektrolytische Dissoziation vor, da $i_s < 1$, bzw. $x > 1 < 4$ ist. Dies entspricht tatsächlich der geringen Dielektrizitätskonstante des Äthers. Die untersuchten (schwächeren) Karbonsäuren sind in monomolekularer Form gelöst, — im Vergleich mit anderen Solventien, z. B. mit Chloroform $\varepsilon = 4{,}95$, zeigt sich jedoch, daß bei der kleinen Dielektrizitätskonstante des Äthers assoziierte Molekeln z. B. der gelösten Benzoesäure wahrscheinlicher wären. Der (basische) Äthersauerstoff wirkt vermutlich aufspaltend und solvatbildend.

Basen sind — analog den Karbonsäuren — in Ätherlösung ebenfalls monomolekular. Typische starke binäre Salze werden sicherlich in hochpolymerer Form gelöst sein.

2. Methylal, $CH_2(OCH_3)_2$.

Siedepunkt 41,0°. Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 2{,}7$ (Walden); es wird ein assoziierendes und für die Salze schlechtes Lösungsmittel sein. Siedepunktskonstante $K = 21{,}05$. Jod, J_2: $M_{theor.} = 254$; $M_{gef.}$ und korrigiert = 216—231; Konzentration = 1,955—10,79 (Beckmann und Stock, Z. physik. Ch. **17**, 118 (1895)). Siedepunktskonstante $K = 20{,}4$. Jod gab $M_{korr.} = 253$ (E. Beckmann, ib. **58**, 558 (1907)).

VI. Gruppe. Schwefeläther (Alkylsulfide).

Aus der Gruppe der Alkylsulfide sind bisher zwei Vertreter zu ebullioskopischen Zwecken herangezogen worden: Methyl- und Äthylsulfid: $(CH_3)_2S$ bzw. $(C_2H_5)_2S$. Das Verhalten der Elektrolyte in denselben ist nur unvollkommen untersucht worden. A. Werner und Maiborn (Z. anorg. Ch. **15**, 24 (1897)) fanden mit Diphenylamin als Normalstoff folgende Siedekonstanten: für $(CH_3)_2S$ $K = 18{,}5$; für $(C_2H_5)_2S$ $K = 32{,}3$. Mit Hilfe der Regel von Trouton-Schiff berechnet sich: für $(CH_3)_2S$ $K = 0{,}00096 \times 62 \times 310 = 18{,}45$; für Äthylsulfid $K = 0{,}00096 \times 90 \times 366 = 31{,}6$. Nach der Formel von Walden resultiert für Äthylsulfid $K = \frac{0{,}001115\,T^2}{a^2} = 32{,}0$ (Z. physik. Ch. **65**, 271 (1908)).

Gelöste Salze	M_{the}	1. In Methylsulfid (K = 18,5) $M_{gef.}$	2. In Äthylsulfid (K = 32,3) $M_{gef.}$
$ZnBr_2$	225	145—211	
$ZnCl_2$	136	128	
ZnJ_2	319	310—316	
$CuCl_2$	134	127	
CuCl	98,5	141—135—119	121—166 bzw. 136 im Mittel
CuBr	143,5	147—132	220—226 bzw. 217—233
HgJ_2	454	462	464—452
$HgBr_2$	360	—	352
$HgCl_2$	271	233—246—258	279
$Hg\langle^{Cl}_{CH_3}$	251	263—246	255
CdJ_2	366	356	356—372
$Hg\langle^{J}_{CH_3}$	342	353—320	342
$SnCl_2$	189		176
$SnBr_2$	278		283—236
Neodymacetylaceton, $(NdAc_3)_2$[1]	882		868

Die Molekulargrößen der Metallhalogenide in den beiden Lösungsmitteln schwanken um die Werte für die normalen Molekeln. Auf eine deutliche Assoziation darf man nur im Fall der Cuprosalze schließen, wobei die Assoziation steigt vom Chlorid CuCl zum Bromid CuBr. Die Andeutungen für eine Dissoziation der einfachen Molekeln in Ionen sind unsicher; jedenfalls kann es sich nur um geringfügige Ionenspaltung handeln, da z. B. Werner (l. c.) für CuCl in Methylsulfid bei $v = 4{,}91$ die Molarleitfähigkeit $\lambda_v = 0{,}059$ fand, und ich selbst für CoJ_2 bei $v = 100$ den Wert $\lambda = 0{,}046$ (bei 0°) konstatierte.

Vergleichen wir die Sauerstoffverbindungen mit den S-haltigen, so erhalten wir folgende Beziehungen:

	Dielektrizitätskonstante ε	Assoziation x der gelösten Salze $ZnCl_2$	$HgCl_2$
Äther, $(C_2H_5)_2O$	4,37 (Turner)	1,7—4,0	1,02 bzw. 1,12—1,27
Äthylsulfid, $(C_2H_5)_2S$	7,2 (Augustin)	—	1,03
Methylsulfid, $(CH_3)_2S$	6,2 (Walden)	0,94	0,91—0,95

[1] W. Biltz, Lieb. Ann. **331**, 344 (1904). K = 32,6.

Da es sich bei diesen Medien um Lösungsmittel mit sehr kleinen Dielektrizitätskonstanten handelt, so kann die Ionendissoziation nur gering sein, dagegen müßten typische Salze deutliche Polymerie, wohl aus Solvatbildung zeigen. Anzeichen für die Solvatation liegen tatsächlich vor, indem bei den meisten untersuchten Salzen, namentlich in Methylsulfidlösungen, die Molekulargrößen mit zunehmender Konzentration fallen.

A. Werner (l. c.) benutzt die obigen Messungen, um daraus weitgehende Schlüsse zu ziehen. „Die Bildung der Hydrate der Metallsalze und der hydratähnlichen Additionsprodukte der Salze mit Schwefel- und stickstoffhaltigen Molekeln muß in ursächlichem Zusammenhang stehen mit dem Lösungsvermögen der betreffenden Verbindungen für diese Metallsalze ... Da nicht bezweifelt werden kann, daß in bestimmten organischen Lösungen hydratähnliche Additionsprodukte von Lösungsmittel und Metallsalz als beständige Verbindungen gelöst sind, so muß auch angenommen werden, daß bestimmte Hydrate in den wässerigen Lösungen enthalten sein können; wenn in letzterem Fall eine elektrolytische Dissoziation eintritt, so entstehen nicht Metallionen, sondern an deren Stelle treten ionisierte Metallwasserradikale" (l. c. S. 33, 1895).

VII. Gruppe. Cyanverbindungen (Nitrile).

In dieser Gruppe wollen wir sowohl die Blausäure, HCN, als ersten Vertreter, wie auch die organischen Cyanide (Nitrile) CH_3CN, C_2H_5CN, Benzonitril C_6H_5CN und die Dicyanide, Äthylencyanid $C_2H_4(CN)_2$ und Malonitril $CH_2(CN)_2$ abhandeln. Sämtliche Nitrile zeichnen sich durch ihre erheblichen Dielektrizitätskonstanten aus

	Dielektrizitätskonstante ε
$(HCN)_x$	flüssig: ca. 95 (Schlundt)
	fest: 2,4
CH_3CN	$\varepsilon_{20} = 38{,}8$ (Walden)
C_2H_5CN	$\varepsilon_{20} = 27{,}7$ (Walden)
C_6H_5CN	$\varepsilon_{20} = 26{,}5$ (Walden)
$CH_2(CN)_2$	$\varepsilon_{32} = 46{,}3$ (Eggers)
$(CH_2CN)_2$	$\varepsilon_{58} = 57{,}3$ (Walden)

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß diese Klasse von Lösungsmitteln besonders geeignet erscheint, die Disgregation, Depolymerisation und Ionendissoziation gelöster Stoffe zu befördern. Zu den Eigenheiten

dieser Klasse gehört auch die große Tendenz zur Autokomplexbildung (sämtlich bilden sie assoziierte Molekeln), sowie die Fähigkeit der Cyangruppe zur Komplexbildung. Das Lösungsvermögen dieser Medien für Salze ist erheblich. Um so mehr ist zu bedauern, daß die Verwendung dieser Solventien zur Molekulargewichtsbestimmung nur vereinzelt vorgekommen ist. Zudem sind die Konstanten nicht übereinstimmend festgelegt worden. Eine Nachprüfung und Erweiterung des bisherigen Beobachtungsmaterials ist daher erwünscht.

1. Cyanwasserstoff, H—C⋮N, als kryoskopisches Solvens.

Wasserfreie Blausäure (vom Erstarrungspunkt —15°) wurde zuerst von Piloty und Steinbock (Berl. Ber. **35**, 3116 (1902)) zur Kryoskopie benutzt. Als Gefrierkonstante fanden sie im Mittel K = 21,7. Pikrinsäure ist monomolar gelöst.

Alsdann benutzte Lespieau (Compt. rend. **140**, 855 (1905)) dieses Solvens; der Schmelzpunkt wurde bei —13,34° und die Konstante gleich K = 19—20 gefunden, indem Alkohol, Chloroform, Benzol als Prüfflüssigkeiten dienten.

Wenn wir den höheren Wert K = 21,7 mit K = 20 kombinieren, so erhalten wir als Konstante K = 21. Nach Lespieaus Daten sind dann folgende i-Werte zu berechnen, indem wir die verdünnteren Lösungen wählen:

	$K_{gef.}$	$i = \frac{K_{gef.}}{21} = (1 + \alpha)$	Dissoziationsgrad α
Trichloressigsäure	20,5	0,98	ca. 0
Schwefelsäure, H_2SO_4 ...	19,9	0,95	ca. 0
Jodkalium, KJ	40—39,8	1,90	0,90
Kaliumnitrat, KNO_3	40,3—38,9	1,92—1,85	0,92—0,85

(Konzentrationsangaben sind von L. nicht gemacht worden).

Aus diesen wenigen und angenäherten Zahlen können wir entnehmen, daß der flüssige Cyanwasserstoff hinsichtlich seiner disgregierenden bzw. dissoziierenden Kraft ein eigenartiges Verhalten zeigt, indem er 1. binären Salzen (KJ und KNO_3) gegenüber sich als einer der stärksten Dissoziatoren betätigt, da der Dissoziationsgrad α = (i — 1) 0,85—0,90—0,92 ist; dagegen 2. den stärksten Säuren (Pikrinsäure, Schwefelsäure, Trichloressigsäure) gegenüber kein Ionisierungsmittel ist, da dieselben i = 1,0—0,95, also innerhalb der hier zulässigen Fehlergrenzen ein normales Molargewicht haben.

Diese Zwiespältigkeit in der Ionisierungskraft tritt bei den organischen Lösungsmitteln — im Gegensatz zu Wasser als Solvens — ganz allgemein auf.

Acetonitril, CH_3CN; Propionitril, C_2H_5CN; Benzonitril, C_6H_5CN.

2. Acetonitril.

Siedepunkt 80,5° bzw. 81,3° (Walden). Molekulare Siedepunktserhöhung K = 17,3 (Bruni und Sala, Gazz. chim. **34** II, 481 (1904)). Nach Biltz verändert sich Acetonitril langsam beim Sieden und gibt deshalb keinen scharfen Siedepunkt. H. Kahlenberg (Journ. Phys. Chem. **6**, 47 (1902)) dagegen hatte mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen die Konstante K = 13,0 gefunden. Theoretisch berechnet sich aus der Verdampfungswärme $\lambda = 173{,}6—170{,}7$ die Konstante i. M. $K = \frac{0{,}02\,(273 + 81{,}3)^2}{172{,}1} = 14{,}6$.

Während Kahlenberg nun für Nichtelektrolyte, z. B. Diphenylamin, Dissoziationen bis zu 30% ableitet, erhalten Bruni und Sala bei ihren Messungen von Nitrokohlenwasserstoffen noch größere Dissoziationsgrade, z. B. für Dinitromesitylen (M = 210) ein Molekulargewicht $M_{gef.} = 108$, also $\alpha = \frac{210}{108} - 1 = 0{,}94$! Es liegen demnach Widersprüche und Anomalien vor.

	M_{the}	$M_{gef.}$	
$AgNO_3$....	170	135—144	1,26—1,18
$(C_6H_5)_2NH$	169	125—133	1,35—1,27

P. Walden (Z. physik. Ch. **55**, 289 (1906)) führte eine Neubestimmung der Siedekonstante des Acetonitrils aus und fand K = 13,0 (Dichte beim Siedepunkt $d_{81} = 0{,}7157$). Hiernach entfiel auch die erwähnte Anomalie mit Diphenylamin, welches die Konstante K = 12 ergab.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Verd. v	$i = (1 + \alpha)$
$N(C_2H_5)_4J$	257	163—175	16,6—6,5	1,58—1,47

Weitere Beiträge in Acetonitril lieferten unlängst W. E. S. Turner und Pollard (J. Ch. Soc. **105**, 1751 (1914)). Denselben entnehmen wir folgende Werte für v = 4 (x = Assoziationsfaktor):

$N(C_2H_5)_4J$ ...	0,70	1,43
$N(C_3H_7)_4J$ ...	0,60	1,67
$N(C_3H_7)_4NO_3$.	0,62	1,61
$N(C_4H_9)H_3Cl$.	2,26	
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1,68	

Acetonitril ist demnach tatsächlich ein stark dissoziierendes Solvens, in welchem namentlich die tetraalkylierten Ammoniumsalze bereits bei v = 4—10 zur Hälfte dissoziiert sind. Auffallend ist die Polymerie der Mono- und Dialkylsalze.

3. Propionitril, C_2H_5CN.

Für dieses Lösungsmittel hatten zuerst Beckmann, Fuchs und Gernhardt (Z. physik. Ch. **18**, 499, 510 (1895)) die ebullioskopische Konstante K = 24,24 (Siedepunkt 95°) ermittelt. H. Kahlenberg (l. c.) wiederum konnte keinen konstanten Siedepunkt erhalten. P. Walden (Z. physik. Ch. **55**, 292 (1906)) dagegen bestimmte mit einem scharf getrockneten und bei 97° siedenden Präparat die Konstante K = 18,7. Aus der Verdampfungswärme $\lambda = 134,4$ (Luginin) resultiert $K = \frac{0,02\,(273 + 97)^2}{134,4} = 20,37$. Dichte beim Siedepunkt $d_{97} = 0,7015$.

$N(C_2H_5)_4J$: $M_{theor.} = 257$. $M_{gef.} = 182,9—167$. v = 11,9—26,2. i = 1,40—1,54.

Wenn wir zum Vergleich die drei Nitrile als Solventien (Cyanwasserstoff, HCN, Acetonitril, CH_3CN und Propionitril, C_2H_5CN) zusammenstellen, erhalten wir folgende Dissoziationsgrade α für die Verdünnung v = 10 und das Salz $N(C_2H_5)_4J$ (bzw. KJ in HCN):

Solventien	α	Parallel:	α
HCN	ca. 0,90 (kryoskop.)	HOH	0,87 (KJ, kryoskop.)
CH_3CN	0,50 (ebullioskop.)	CH_3OH	0,40 (ebullioskop.)
C_2H_5CN	0,39 (ebullioskop.)	C_2H_5OH	0,12 (ebullioskop.)

Die Cyangruppe erhöht also stärker die dissoziierende Kraft der Solventien als die Hydroxylgruppe.

4. Benzonitril, C_6H_5CN.

Auch dieses Lösungsmittel weist Unstimmigkeiten auf. A. Werner und Stephani (Z. anorg. Ch. **15**, 31 (1897)) schlugen dasselbe zur

ebullioskopischen Messung von anorganischen Salzen vor und fanden experimentell mit Diphenylamin $K = 36,5$ (Siedepunkt 191°). Im Gegensatz hierzu gab H. Kahlenberg (l. c. 1902) der aus der Verdampfungswärme $\lambda = 87,7$ zu errechnenden Konstante $K = \frac{0,02\,(273 + 189)^2}{87,7} = 48,67$ den Vorzug. Demnach sind die nachstehenden Molekulargewichte nur als vorläufige zu betrachten.

	M_{the}	$M_{gef.}$	i
$AgNO_3$	170	165—179	0,97 (W.-Steph.)
,,	170	248—259	0,69—0,66 (Kahlenb.)
$HgCl_2$	271	300—238	0,9—1,14 (W.-Steph.)
HgJ_2..	454	435—513	≥ 1 (W.-Steph.)

Daneben treten noch Schwankungen auf (die vielleicht durch zu langes Sieden bei der hohen Temperatur bedingt sind), indem bei der gleichen Konzentration in zwei Versuchsreihen $M_{gef.} = 315$ oder 225 gefunden wurde.

5. Malonitril, $CH_2(CN)_2$.

E. Ott und B. Löpmann (Berl. Ber. **55**, 1258 (1922)) haben den Schmelzpunkt des reinen Malonitrils zu 31,5° bestimmt und mittels Benzil und Benzophenon experimentell die kryoskopische Konstante $K = 50,35$ bzw. 49,70, im Mittel $= 50,03$ ausgewertet. Dieses Medium bildet im geschmolzenen Zustande assoziierte Molekeln (P. Walden und R. Swinne, Z. physik. Ch. **79**, 718 (1912)); seine Dielektrizitätskonstante ist erheblich, und zwar $\varepsilon_{32,5} = 46,3$ (Eggers), demnach läßt sich ein starkes Ionisierungsvermögen für gelöste typische Salze vorhersagen.

6. Äthylencyanid (Bernsteinsäurenitril), $(CH_2CN)_2$, als kryoskopisches Solvens.

Schmelzpunkt 53,7°; 54,5°. Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 61,2$ (Schlundt), 57,3 (P. Walden), $d_{54} = 0,972$ (H. Block). G. Bruni und A. Manuelli ermittelten (Z. f. Elektroch. **1905**, 860) die kryoskopische Konstante $K = 182,6$ (bei 54,5°) und fanden mit ihrer Hilfe folgende Molekulargrößen (s. Tabelle S. 161 oben).

Dieses Solvens muß auf Grund seiner großen Dielektrizitätskonstante zu den sehr guten Ionisatoren, etwa von der Stärke der Ameisensäure oder des Acetamids gerechnet werden. Die kryoskopischen Messungen zeigen, daß das Salz $N(C_2H_5)_4J$ tatsächlich weitgehend

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$			
Wasser, H_2O	18	25	0,45	1,5	assoz.
C_6H_5COOH	122	176—184	0,91—1,95	> 1 bis 1,5	assoz.
o-$C_6H_4(OH)COOH$.	138	222—225	0,72—1,50	> 1,5	assoz.
Salze:					
KJ	166	132-126-128	1,42—0,69—2,02	i = 1,26—1,31	
$N(C_2H_5)_4J$	257	142,4—134,3	1,54—0,75 (v = 16,9—34,7)	i = 1,80—1,89	

ionisiert ist, auffallenderweise aber Jodkalium nur wenig. Da sie in der Leitfähigkeit sich ähnlich verhalten, so ist die Ursache für den Unterschied der i-Werte bei beiden Salzen nicht ganz verständlich, — bei der großen Dissoziationskraft des Solvens ($\varepsilon = 61—57$) ist die Annahme von polymeren KJ-Molekeln (bei dem Schmelzpunkt 54,5°) und den erheblichen Verdünnungen wenig wahrscheinlich, jedoch scheinbar notwendig, ebenso weist der Gang des Molekulargewichtes von Jodkalium (Abnahme von M mit der Zunahme von c) auf Solvatbildung hin.

Anhang. Den Cyaniden schließen sich die organischen Rhodanverbindungen RSCN als ähnlich gut ionisierende und depolymerisierende Solventien an. Molekulargewichtsbestimmungen sind jedoch mit Schwierigkeiten verknüpft. Trotzdem es P. Walden gelang (Z. physik. Ch. **55**, 297 (1906)), die Siedekonstante des Methylrhodanids zu $K = 26,4$ zu bestimmen, wies z. B. das Jodid $N(C_2H_5)_4J$ beim Sieden Anomalien auf, indem der Siedepunkt sank und die Lösung sich bräunte. In Gegenwart von Ionen scheint eine Isomerisation in Isorhodanid einzutreten. (Vgl. J. Gillis, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **39,** 330, 1920.)

VIII. Gruppe. Nitroverbindungen.

Die organischen Nitroverbindungen gehören auf Grund ihrer meist erheblichen Dielektrizitätskonstanten zu den guten Dissoziatoren für Elektrolyte. Für Molargewichtsbestimmungen können in Betracht kommen aus der aliphatischen Reihe Nitromethan und Nitroäthan, aus der aromatischen Nitrobenzol und seine Homologen, sowie Di-[1]) und Trinitroderivate des Benzols, Toluols usw.

[1]) Die Häufung der Nitrogruppen im Benzolkern scheint die depolymerisierende Kraft des Solvens zu steigern, z. B.:

	$M_{theor.}$	In Benzol $M_{gef.}$	In Nitrobenzol	In m-Dinitrobenzol
Benzoesäure, $(C_6H_5COOH)x$	122	210—250	260—273	148—190

Für Elektrolyte sind bisher nur Nitromethan und Nitrobenzol zur Verwendung gekommen.

1. Nitromethan[1])

wurde zuerst von P. Walden (Z. physik. Ch. **55**, 295 (1906)) für Salze in der Ebullioskopie benutzt; er bestimmte die Siedekonstante $K = 19,5$ und mit ihrer Hilfe das Molekulargewicht des Tetraäthylammoniumjodids. (Die Dichte des Solvens ist $d_{101} = 1,0236$.)

$N(C_2H_5)_4J$: $M = 257$. $M_{gef.} = 168,4-154,2$. $v = 4,5-19,8$. $i = 1,53-1,67$.

Nitromethan wird hierdurch als ein Solvens charakterisiert, dessen dissoziierende Kraft sehr erheblich ist. Dies steht im Einklang mit der großen Dielektrizitätskonstante des Nitromethans, $\varepsilon = 39,4$ (Walden), 40,4 (Schlundt), 56,4 (Thwing).

Zum Vergleich der dissoziatorischen Wirkung der drei Gruppen: OH, CN und NO_2 wollen wir Methylalkohol, Methylcyanid (Acetonitril) und Nitromethan einander gegenüberstellen:

Salz $N(C_2H_5)_4J$ gelöst in	Siedepunkt	Dielektrizitätskonstante ε	Verdünnung v in Litern	Gefundener i-Wert
CH_3OH	65°	31,2	10	1,40
CH_3CN	81°	38,8	10	1,50
CH_3NO_2	101°	39,4 (40,4)	10,1	1,57

Es ist augenscheinlich, daß ein Parallelismus zwischen den ε-Werten der Solventien und den gefundenen i-Werten des gelösten Salzes besteht; hierbei erkennen wir die große dissoziierende Wirkung der Nitrogruppe, welche diejenige der Hydroxyl- und Cyangruppe überragt.

2. Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$.

Als zweite Nitroverbindung, die eine eingehendere Verwendung in der Kryoskopie gefunden hat, ist hier Nitrobenzol zu nennen; ein Mangel besteht darin, daß der Körper hygroskopisch ist (C. C. Hansen, Z. physik. Ch. **48**, 593 (1904)). Die Schmelzpunktsangaben des reinen Nitrobenzols sind daher schwankend. Raoult (1884) ermittelte an dem bei 5,28° schmelzenden Stoff die Gefrierkonstante $K \sim 72-73$.

[1]) Für Nitroäthan fanden E. Beckmann, Fuchs und Gernhardt (Z. phys. Ch. **18**, 473 (1895)) die Siedepunktserhöhung $K = 26,0$. Salze sind nicht nachher geprüft worden.

K. v. Auwers (Z. physik. Ch. **30**, 309 (1899)) gibt den Schmelzpunkt = 6,0° an und berechnet aus der Schmelzwärme w = 22,3 die Gefrierpunktskonstante K = 69,81, welcher Wert mit dem empirischen von Ampola und Carlinfanti (1896) = 69 übereinstimmt, der Schmelzpunkt jedoch wird von den letztgenannten Autoren zu 3,84° angegeben. Hansen (l. c.) fand den Schmelzpunkt des reinen, möglichst getrockneten, wasserfreien Nitrobenzols = 5,71—5,72°. Der Feuchtigkeitsgehalt beeinflußt offenbar wesentlich die Schmelzwärme, da nach E. Beckmann und G. Lockemann (Z. physik. Ch. **60**, 386 (1907)) die Gefrierkonstante des mit scharfgetrockneter Luft andauernd durchlüfteten Präparates auf K = 81—84,63 erhöht werden konnte. Anomalien, wie sie noch neuerdings Weitz, Roth und Nelken (Lieb. Ann. **425**, 167, 178 (1921)) an den Lösungen des „Benzoylpyridiniums" mitteilen — anfangs keine Gefrierpunktsdepression, zeitlich anwachsend —, mögen zum Teil auf die Hygroskopizität (und vielleicht Lichtempfindlichkeit) des Solvens zurückgeführt werden.

Die Dielektrizitätskonstante des (gewöhnlichen) reinen Nitrobenzols ist $\varepsilon_{17} = 34$ (Drude), $\varepsilon_{18} = 36{,}45$ (Turner).

Nach den Messungen von Raoult (Ann. chim. phys. (6) **2**, 79 (1884)) lassen sich folgende Werte für den Assoziationsgrad x berechnen: K = 69 angenommen.

	M_{the}	$x = \frac{K}{K_{beob.}}$
$AsCl_3$	181,5	$\frac{69}{67{,}5} = 1{,}02$
$SnCl_4$	260	$\frac{69}{71} = 0{,}97$
CH_3COOH .	60	$\frac{69}{36} = 1{,}91$
C_4H_9COOH	102	$\frac{69}{42} = 1{,}64$
C_6H_5COOH	122	$\frac{69}{37{,}7} = 1{,}83$
CH_3OH ...	32	$\frac{69}{35{,}4} = 1{,}95$
C_2H_5OH ..	46	$\frac{69}{35{,}6} = 1{,}94$

Säuren und Alkohole sind hiernach polymer (bimolekular) und die Polymerie nimmt in homologen Reihen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	c
HCOOH[1]	46	77—301	0,549—34,97
CH_3COOH[1]	60	85—157	0,346—18,10
$CH_3(CH_2)_3COOH$[1]	102	143—351	0,375—41,94
Anilin[1]	93	80,5—121	0,573—21,40
$C_6H_5N(CH_3)_2$[1]	121	117—141	1,13—23,47
Chinolin[1]	128,7	99—161	0,74—28,25
Pyridin[1]	79	87—101	2,48—17,36
Piperidin[1]	85	113—143	3,5—24,06
p-Toluidin[2].......	107	103—110	0,9—3,8
Diphenylamin[3] ...	169	165	1,9
m-Nitranilin[3].....	138	133—135	0,95—3,9
As_4O_6[3]...........	396	399—448	1,0—2,1

[1]) Ampola und Carlinfanti, Gazz. chim. **26** II, 76ff. (1896), K = 69, Schmp. = 3,84°. (Kryoskopisch). [2]) Auwers, Z. phys. Ch. **30**, 309, 1899. (Kryoskopisch). [3]) Ebullioskopisch: Siedepunkt 250°. K = 46 (nach H. Biltz, Z. physik. Ch. **19**, 424 (1896)); 50,1 (Bachmann und Dziewonski, Berl. Berl. **36**, 971 (1903)).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration	i
$AlCl_3$[1]) (kryoskop.)	133,5	i. M. 129,6	0,95—4,45	1,03
$AlBr_3$[1]) (kryoskop.)	267	i. M. 276,2	0,95—4,45	0,97
CrO_2Cl_2[2]) (kryoskop.) ...	155	241—179	0,66—6,7	< 1
$FeCl_3$[3]) (kryoskop.)	161,14	317—191	1,5—4,7	0,51—0,84
$AsCl_3$[3]) (kryoskop.)	179,98	126,7—176	0,4—4,2	1,42—1,02
PCl_3[3]) (kryoskop.)	136,3	125—126	0,9—1,35	1,09
$SbCl_3$[3]) (kryoskop.)	225,06	256—212	2,6—10,7	0,88—1,06
$BiCl_3$[3]) (kryoskop.)	312,08	204—327	0,68—3,08	1,50—0,9
$SnCl_4$[3]) (kryoskop.)	258,87	446—290	2,1—6,8	0,58—0,89
Fester Rhodanwasserstoff, HSCN[4]) (kryoskop.).	59	65—113	6,5—26 Mole pro 1000 Mole Solvens	x = 1—2
Jodchlorid, JCl[5]) (kryosk.)	162	160	—	x = 1
Jodtrichlorid, JCl_3[5]) (kryoskopisch)	233	182—179	0,38—3,4	x = 0,8
Schwefelsäure, H_2SO_4[6]) (kryoskopisch)	—	bimolekular	—	—

[1]) Kohler, Amer. Chem. Journ. **24**, 395 (1900). [2]) Moles und Gomez, Z. physik. Ch. **80**, 524 (1912). Schmelzpunkt = 5,6°; Konstante K = 70. [3]) Kahlenberg und Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 30 (1899). K = 70,7. [4]) Rück und Steinmetz, Z. anorg. Ch. **77**, 88 (1912). K = 70. [5]) Bruner und Galecki, Z. physik. Ch. **84**, 548 (1913). K = 70. [6]) Oddo.

Polyjodide: Über deren Zustand in Nitrobenzollösung vgl. Dawson und Gawler, J. Chem. Soc. **81**, 534 (1902); **85**, 467 (1904).

Ampola und Carlinfanti (l. c.) schlossen (1896) aus ihren Versuchen, daß die dissoziierende Kraft des Nitrobenzols derjenigen des Benzols gleich sei.

Die tabellierten Daten sind allerdings nicht imstande, uns ein erschöpfendes Bild von dem Verhalten der Elektrolyte in Nitrobenzol zu geben.

Während Körper, die kurz oberhalb ihres Siedepunkts, in Dampfform, bimolekular sind, wie z. B. Al-Salze $AlBr_3$, $AlCl_3$, depolymerisiert erscheinen, treten andere und ähnlich sich verhaltende (Arsentrioxyd und Ferrichlorid, HCOOH, CH_3COOH) auch in der Nitrobenzollösung bimolekular bis hexamolekular auf, — das gleiche gilt auch für Zinntetrachlorid; wir haben also As_4O_6, Fe_2Cl_6, Sn_2Cl_8 usw. Andererseits erscheinen als zerfallen: Arsenchlorid, Phosphortrichlorid, zum Teil auch Antimonchlorid und Wismutchlorid, da ihre Molekulargewichte unterhalb der normalen liegen, — sie sollten demnach erheblich elektrolytisch dissoziiert sein, wie z. B. $AsCl_3$ bis zu 42%. Drittens scheinen mit zunehmender Konzentration zu dissoziieren: $FeCl_3$, Antimontrichlorid, Zinntetrachlorid. Die Messungen des Leitvermögens entsprechen nun nicht diesen kryoskopischen Befunden. — Eine Wiederholung der Versuche mit möglichst getrocknetem Solvens und wasserfreien Chloriden erscheint geboten, bevor wir auf weitere Diskussionen über mögliche chemische Wechselwirkungen (und Solvatbildungen) zwischen diesen Stoffen und dem Solvens eingehen.

Mit der erhöhten Konstante in dem scharf getrockneten Nitrobenzol bestimmten E. Beckmann und Lockemann (Z. physik. Ch. **60**, 385 (1907)) die folgenden Körper:

		$M_{theor.}$	$M_{gef.}$		Assoz. $= \frac{-}{i}$
K = 83.	C_6H_5COOH	122	260—273	0,305—2,01	2,13—2,24
	$C_6H_5CH \cdot CHCOOH$	148	208—301	0,056—1,20	1,41—2,47
	Jod, J_2	254	254	0,65—1,5	1
		36,46	148	v = 12,53	4,06
		36,46	96,5	7,5	2,65
K = 80.	HCl	36,46	82,7	5,3	2,27
		36,46	63,6	2,33	1,74
		36,46	61,3	1,71	1,68
		36,46	61,2	1,50	1,68

Ist das Solvens nicht genugsam getrocknet worden, so wird M und $\frac{1}{i}$ etwas verringert. Der Chlorwasserstoff HCl kommt also in Nitrobenzollösung in polymeren Molekeln vor. Während nun aber in anderen Fällen das Molekulargewicht mit der Verdünnung sich verkleinert, weil die polymere Molekel sich depolymerisiert oder die einfache Molekel sich in Ionen spaltet, tritt hier die umgekehrte Tatsache ein, d. h. eine Zunahme des Molekulargewichts mit Abnahme der Konzentration. Man kann molekulartheoretisch diese Abnahme von M mit zunehmender Konzentration durch die Bildung von Solvaten erklären, oder aber chemisch durch stattfindende Reaktionen zwischen Solvens und HCl (Zunahme der Molekelzahl). Dann könnte man für HCl in Nitrobenzol ein Molekulargewicht $(HCl)_4$ als normal annehmen. Unter den bisher aufgeführten Körpern, deren Molekulargewichte in Nitrobenzollösungen untersucht worden sind, haben wir nicht die Vertreter der besten Elektrolyte, d. h. der binären Salze. Das liegt wohl daran, daß die Alkalisalze zu wenig löslich sind; die weit mannigfaltigeren und auch löslichen Salze alkylsubstituierter Ammoniumbasen sind merkwürdigerweise bisher unbeachtet geblieben.

Diese Lücke sei durch die Mitteilung folgender Messungen von P. Walden (die bisher noch nicht veröffentlicht worden sind) ausgefüllt. Kryoskopische Konstante K = 70. (Schmelzpunkt 5,7—5,8°, Dichte d_6 = 1,215.) Dielektrizitätskonstante bei 6° ~ 40.

Salze	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration c	i
$N(C_3H_7)_4J$ .... (schwer löslich)	313	202—222	0,72—1,54 (v = 35,7—16,7)	1,55—1,41 (v = 4, i ~ 1,23[1])
$N(C_5H_{11})_4J$	425	287—301	1,20—2,16 (v = 29,1—16,2)	1,48—1,41
Tetrapropylammoniumpikrat	414	257—270	1,37—3,20 (v = 24,9—10,6)	1,60—1,53
Tetrapropylammoniumnitrat[1])	—	—	v = 4	i ~ 1,07[1])
Triamylammoniumpikrat	456	390—395	1,01—2,94	1,17—1,15
				Assoziation:
$N(C_5H_{11})_3 \cdot HCl$	263,5	295—302	0,84—2,72	x = 1,12—1,15
$N(C_3H_7)_3 \cdot BrH$	224	231—245	1,12—2,94	1,03—1,09
$N(C_3H_7)_3 \cdot HCl$	179,5	192—199	0,70—2,33	1,07—1,11

[1]) Diese Werte entstammen den Messungen von W. E. S. Turner, Journ. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914).

Salze	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration c	i
$N(C_5H_{11})_3 \cdot HF$	247	263—278	0,72—2,21	1,06—1,13
$N(C_5H_{11})_3 \cdot HSCN$ ...	286	272—297	0,90—3,97	0,95—1,04
$HN(C_5H_{11})_2 \cdot HSCN$ ..	216	290—349	0,86—2,41	1,34—1,62
Pikrinsäure	229	221—232	0,89—4,47	1,0
Benzoesäure	122	213—228	0,88—3,80	1,75—1,87
Salizylsäure	138	163—195	0,50—1,31	1,19—1,41

Basen: p-Toluidin, Dimethylanilin, Pyridin sind praktisch monomolekular gelöst. — Auch das Halbätherat des Bromids $(C_6H_5)_5CrBr \cdot \frac{1}{2}(C_2H_5)_2O$ ist monomolekular (F. Hein, Berl. Ber. **54**, 1916 (1921)).

Bemerkenswert ist hier das Verhalten der verschieden alkylierten Salze, indem augenscheinlich 1. die Anzahl der eingeführten Alkylreste, und 2. die Natur des Anions eine Rolle für den Grad der Dissoziation und der Assoziation spielen. Wir haben nämlich auch in diesem starken Ionisierungsmittel (Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 35{,}5$) noch assoziierte Salzmolekeln anzunehmen. Während nun die tetraalkylierten Salze weitgehend in Ionen dissoziiert sind, sind die dialkylierten Ammoniumsalze weitgehend assoziiert.

Die Assoziation der Molekeln nimmt ab

bei gleichem Anion: in der Reihenfolge Di- > Tri- > Tetraalkylsalz;
bei gleichem Kation: in der Reihenfolge Chlorid ≥ Fluorid > Bromid > Rhodanid > Pikrat > Jodid (?) (trialkyliertes Salz).

Was nun die Säuren in Nitrobenzollösung betrifft, so sind Rhodan- und Chlorwasserstoff — in wässerigen Lösungen die stärksten Säuren und nahezu vollständig dissoziiert — in nitrobenzolischen Lösungen polymer und ganz schlechte Elektrolyte. Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Benzoe- und Salizylsäure als organische Säuren existieren ebenfalls in stark polymeren Molekeln, und nur die starke Pikrinsäure erscheint monomolekular gelöst.

Basen sind im allgemeinen als unassoziierte Molekeln in Nitrobenzol gelöst, mit zunehmender Konzentration wächst aber das Molekulargewicht über den normalen Wert hinaus.

IX. Gruppe. Säureamide, $RCONH_2$.

Aus dieser Körperklasse wollen wir drei Vertreter als kryoskopische Lösungsmittel betrachten, und zwar Formamid und Acetamid, alsdann Urethan und anschließend kurz Cyanamid.

1. Formamid, $HCONH_2$, als kryoskopisches Solvens.

Dieses eigenartige Lösungsmittel für Elektrolyte hat durch P. Walden (Bull. Acad. Imp. Sc., St. Petersburg, **1911**, 1055) eine eingehende Untersuchung erfahren. Die kryoskopische Konstante wurde zu K = 35 bei 1,6°[1] ermittelt (Walden).

Nach Chr. Winther (Z. physik. Ch. **60**, 584 (1907)) ist die Konstante eines bei 1,56° schmelzenden Formamids K = 32,0 (mit Carbamid und Diäthyltartrat ermittelt). Da das Lösungsmittel stark hygroskopisch ist, so ist notwendig, einen Strom trockener, säurefreier Luft durch den Apparat streichen zu lassen (Winther).

Die Dielektrizitätskonstante ist sehr groß, $\varepsilon_{20} > 84$ (Walden). Dichte $d_{0/_0} = 1,149$; bildet stark assoziierte Molekeln, x = 6 bei 20° (Walden; Turner).

1. $N(C_2H_5)_4J$. M = 257,1.

p	V	i
0,170	134	1,95
0,404	56	1,95
1,512	15	1,92
3,459	6,7	1,80

2. $N(C_2H_5)_4NO_3$. M = 192,2.

p	V	i
0,181	93,8	1,94
0,554	30,7	1,91
1,091	15,5	1,87

3. $S(CH_3)_3J$. M = 204,1.

p	V	i
0,360	50	1,94
0,527	34	1,93
0,952	19	1,90

4. KJ. M = 166,1.

p	V	i
0,466	33,8	1,96
1,046	14,1	1,92
4,051	3,64	1,90

5. Diäthylammoniumchlorid, $HN(C_2H_5)_2 \cdot HCl$. M = 109,5.

p	V	i
0,207	47	1,94
0,555	17	1,92
0,774	12,5	1,89

$N(C_2H_5)_2 \cdot HNO_3$. M = 136.

p	V	i
0,617	19,5	1,98
1,062	11	1,97

7. $HN(C_5H_{11})_2 \cdot HCl$. M = 193,6.

p	V	i
0,229	75	1,96
0,307	56	1,93

8. $H_2N(C_5H_{11}) \cdot HCl$. M = 123,5.

p	V	i
0,200	55	1,88
0,374	29	1,84
0,634	17	1,78

Sämtliche Salztypen, Jodide, Nitrate und Chloride, mono-, di- und tetraalkylierte Ammoniumsalze, Sulfonium- und Kaliumjodid, weisen schon bei kleinen Verdünnungen beginnend (v = 3,6 bzw. 6,7) eine weitgehende Ionenspaltung auf, und zwar 80—90%, was die Werte in Wasser erreicht oder gar übertrifft. Diese Dissoziation nimmt mit fortschreitender Verdünnung regelmäßig zu.

[1] Über die Darstellung eines Präparates mit dem Schmelzpunkt +2,25° siehe auch A. Braun (Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 793 (1918)).

Säuren.

1. Borsäure, H_3BO_3. M = 62,1.

p	V	$M_{gef.}$	i
0,058	95	52	1,19
0,302	18	58	1,08
1,78	3,1	60	1,04

2. Tribromessigsäure, CBr_3COOH.
M = 297.

p	V	$M_{gef.}$	i
3,359	7,7	243	1,22
4,748	4,74	237	1,25

3. Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsOOH$.
M = 138.

p	V	$M_{gef.}$	i
0,403	30	137,9	1,00
0,783	15,6	137,9	1,00
1,915	6,4	143,8	0,96

4. Bromwasserstoff, HBr.
M = 81.

p	V	$M_{gef.}$	i
1,25	5,8	—	1,52
1,63	—	—	1,57
2,45	2,9	—	1,71
2,70	2,6	—	1,76

Die Salze weisen also ein ähnliches Verhalten wie in Wasser auf, dagegen verhalten sich die Säuren verschieden. Während die in Wasser ganz schwachen Säuren — Borsäure und Kakodylsäure — auch in Formamid zu den schlechten oder gar nicht ionisierten Körpern gehören, sind die in wässerigen Lösungen zu den stärksten Säuren gehörigen HBr und CBr_3COOH in Formamidlösungen keineswegs weitgehend dissoziiert, und zwar scheinen sie mit zunehmender Konzentration die i-Werte zu vergrößern.

Zum besseren Vergleich der Dissoziationsgrade $\alpha = (i - 1)$ in den besten Ionisatoren wollen wir die für Jodkalium KJ (bzw. das analog sich verhaltende Salz KCl in HCOOH) gültigen α-Werte zusammenstellen, wobei wir die kryoskopisch erhaltenen Werte mit K, die ebullioskopisch erhaltenen mit e, die aus der Leitfähigkeit gewonnenen mit E bezeichnen wollen; gleichzeitig fügen wir die Dielektrizitätskonstanten ε der Solventien bei (Verdünnung v = 10 l):

Solventien →:	HCN		HCONH$_2$		H_2O		CH_3CONH_2		$H_2N—NH_2$		CH_3OH
Dielektr.-K. ε =	95	>	84	>	80	>	59,2	>	53	>	35
α =	ca. $1,0_K$		$0,90_K$		$0,87_K$		$1,0_K$		—		$0,49_e$
	ca. $0,8_E$		$0,90_E$		$0,87_E$		$0,69_E$		$0,77_E$		$0,65_E$
im Mittel α =	0,9	$\geq$	0,90	>	0,87	>	0,85	>	0,77	>	0,57

2. Acetamid als kryoskopisches Solvens.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{74} = 59,2$ (P. Walden); gehört zu den assoziierten Medien.

G. Bruni und A. Manuelli (Z. f. Elektroch. 1904, 603) ermittelten für Jodkalium und einige ternäre Salze die Molekulargrößen mit Hilfe der Konstante K = 36,3 (bei 82°). Die Dichte des flüssigen Acetamids beim Schmelzpunkt 81,2° ist = 1,0297 (Block, Z. physik. Ch. **78**, 399).

	M_{the}	$M_{gef.}$		i im Mittel
KJ	166	81,2—82,9	0,512—2,226	2,0
Wasserfreie Salze:				
$MnCl_2$	125,5	51,0—54,7	1,124—3,453	2,41
$CoCl_2$	129,9	62,4—74,8	0,481—1,772	2,08—1,74
$CuCl_2$	134,5	76,5—81,3	0,801—2,127	1,76—1,60

Die wasserhaltigen Salze $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$, $CoCl_2\ 6\,H_2O$ und $NiCl_2\ 6\,H_2O$ spalten in Acetamid alles Krystallwasser ab.

Nehmen wir $d_{82} = 0{,}890$ an, so erhalten wir folgende Verdünnungen V für KJ mit den zugehörigen i-Werten.

	V	
KJ.	32,1	2,0
	13,2	2,1
	7,38	2,0

Wegen der großen Dielektrizitätskonstante des Acetamids ($\varepsilon = 59{,}2$) muß ihm auch eine große Ionisationskraft zukommen. Die kryoskopischen Messungen erweisen eine vollständige (?) Ionenspaltung für das binäre Salz KJ und einen hohen Dissoziationsgrad für die ternären Chloride. Wenngleich die Möglichkeit einer partiellen Solvatbildung und Solvolyse zuzugeben ist, so liegen in dem Abfallen der i-Werte mit der Zunahme der Konzentration keine besonderen Unregelmäßigkeiten vor.

Hervorheben wollen wir, daß für die ternären Salze eine Reihenfolge der i-Werte besteht, die wir schon beim Methylalkohol gefunden haben ($V = 10$ l):

	In Acetamid $i_{ac.}$	In Methylalkohol $i_{meth.}$	$\frac{i_{ac.}}{i_{meth.}}$ = Konst.
$CuCl_2$	1,73	1,18	1,47
$CoCl_2$	2,00	1,4	1,43
$MnCl_2$	2,41	1,63	1,48
			i. M. **1,46**

Es steigt also in beiden Solventien die Dissoziation von $CuCl_2 < CoCl_2 < MnCl_2$, und zwar stehen für die drei Salze diese i-Werte in einem befriedigend konstanten Verhältnis:

$$\frac{\text{i im Acetamid}}{\text{i im Methylalkohol}} = \frac{i_{ac.}}{i_{meth.}} = 1{,}46.$$

Dieses läßt sich derart deuten, daß trotz der ganz verschiedenen chemischen Natur beider Ionisierungsmittel die stromleitenden Ionen

oder Komplexe der drei Metallchloride sowie die undissoziierten Salzanteile den gleichen Veränderungen unterworfen worden sind, d. h. dieselbe Assoziation, Solvatbildung usw. beibehalten.

3. Urethan, $CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$, als kryoskopisches Solvens.

Assoziationsfaktor x = 1,40 (Stuckgold). Schmelzpunkt 48,7°. Konstante = 51,4 (Eykman, Z. physik. Ch. **4**, 506 (1889)).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat.	Assoziation x
Basen:				
Methylanilin, $C_6H_5NHCH_3$ ..	107	110—110	0,59—5,89	1,03
Säuren:				
Benzoesäure, C_6H_5COOH ...	122	122—114	0,723—8,69	1—0,93
Salizylsäure, $C_6H_4(OH)COOH$	138	144—132	0,995—3,66	1,04—0,96
Phenylpropionsäure, $C_6H_5CH_2CH_2COOH$	150	150—146	1,28—7,22	1—0,97

Die Base Methylanilin, sowie die drei von Eykman untersuchten Säuren besitzen in Urethan bei geringen Konzentrationen das normale Molekulargewicht; bei größeren Konzentrationen treten zwei Faktoren in Tätigkeit und können durch Superposition teilweise sich ausgleichen: 1. die Polymerie der gelösten Molekeln (z. B. Methylanilin, Salizylsäure), und 2. die Solvatation, — die erstere wirkt auf eine Erhöhung, die letztere auf eine Verminderung der Werte für $M_{gef.}$. Deutliche Solvatation (Molekularverbindungen zwischen dem basischen NH_2-Rest und den Säuren) äußert sich bei zunehmender Säurekonzentration für alle Säuren.

Weitere Daten hat Castoro (Gazz. chim. **28**, II, 317 (1898)) beigesteuert:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konz. p = Gramm auf 100 g Solvens	Assoziationsgrad $\frac{M_{gef.}}{M_{theor.}}$
$AgNO_3$	170	173,6	0,37%	1,02
$CuCl_2$	134	271—264	0,48—0,77%	2,02—1,97
$ZnCl_2$	136	138,7	0,77%	1,02
$CdCl_2$	182,7	183,1	0,44%	1,0
$HgCl_2$	271,3	268,5—272,3	0,66—3,78%	1,0
$CoCl_2$	130	253,8—261	0,90—0,36%	1,95—2,0
$MnCl_2$	126	131,3—141,2	0,72—3,09%	1,04—1,12
$SnCl_2$	189	185,8—182,9	1,36—4,90%	0,98—0,91

Diese Werte sind indessen, wie G. Bruni und A. Manuelli (Z. f. Elektroch. **1904**, 602) zeigten, fehlerhaft. Diese Forscher erhielten mit der Gefrierkonstante K = 51,4 (bei 49°) folgende Molekulargrößen:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration	Assoziationsgrad
$CuCl_2$	134,5	I 135,3—136,2 II 132—141	0,46—1,32	1,0
$MnCl_2$	125,54	112—113—112	1,04—3,30	(i = 1,12)
$CoCl_2$	129,9	128—134	0,250—1,257	1,0

Jod, J_2, in den braunen Urethanlösungen besitzt nach Beckmann und Stock (Z. physik. Ch. **17**, 110 (1906) mit der Gefrierkonstante K = 50 das Molekulargewicht = 251—264.

Ferner wurden Messungen mit kristallwasserhaltigen Salzen ausgeführt, um zu sehen, ob ein Teil des Kristallwassers auch in Lösung mit dem Salze verbunden bleibt. Dies konnte tatsächlich erwiesen werden: schon Lobry de Bruyn und Jungius (1903) hatten für $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ und $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ in Methylalkohol durch die Ermittlung der Siedepunkte gezeigt, daß 1 Mol H_2O mit dem Salze verbunden bleibt. Ähnliches ergab sich auch hier:

für $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ wurde die noch gebundene Anzahl H_2O-Molekeln gefunden: n = 0,72
„ $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ „ „ „ „ „ „ „ n = 1,27
„ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ „ „ „ „ „ „ „ n = 1,56
„ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ „ „ „ „ „ „ „ n = 0,66

Die für wasserfreie Salze in Urethanlösungen gefundenen Molekulargrößen weisen im allgemeinen darauf hin, daß hier normale Molekeln mit geringer Neigung zur Polymerie vorliegen. Die Konzentrationsintervalle sind jedoch zu eng, um weitere Schlüsse ziehen zu können. Da die Dielektrizitätskonstante des Urethans $\varepsilon = 13,6$ bei 60° (Schlundt) ist, so sollten wir hier ähnliche Verhältnisse wie beim Pyridin ($\varepsilon = 12,4$) oder Phenol ($\varepsilon = 9,7$) oder Schwefeldioxyd, SO_2 ($\varepsilon = 13,8$ bei 14,5°) finden. Die Konzentrationen sind aber zu gering, um die Solvatation zu erkennen.

Schließlich wollen wir noch darauf aufmerksam machen, daß in diesem schlechten Dissoziator die drei Salze $CuCl_2 \rightarrow CoCl_2 \rightarrow MnCl_2$ sich wiederum in die Reihenfolge ordnen, welche wir bereits beim Methylalkohol und Acetamid gekennzeichnet haben, indem $MnCl_2$ am weitesten disgregiert ist, $CuCl_2$ und $CoCl_2$ aber weniger. Starke binäre Salze werden in Urethan Polymerie zeigen.

Neuerdings hat M. Stuckgold (Journ. chim. phys. **15**, 502 (1917/18)) ohne Berücksichtigung seiner Vorgänger die Konstanten des Äthylurethans und alsdann die Molekulargrößen bestimmt. Als Gefrierpunktskonstante findet er $K = 53,2$; die Dielektrizitätskonstante gibt er bei 60° zu ca. 15, die Viskosität $\eta^{60} = 0,02357$ an. Für Jodkalium, KJ, findet er weitgehende Dissoziation, und zwar $\alpha = 0,70$.

Wiederum wies G. Bruni (Chem. Centralbl. 1919, I, 684) das Fehlerhafte dieser Bestimmungen nach und reduzierte den Dissoziationsgrad auf $\alpha = 0,10$. (Gleichzeitig werden noch polymere Molekeln vorliegen.)

W. E. S. Turner und Pollard (J. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914)) geben für mehrere alkylierte Ammoniumsalze die folgenden Assoziationsgrade x bei v = 4:

	x=		x=
$N(C_4H_9)H_3Cl$	1,20	$N(C_2H_5)_4Br$	1,04
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1,27	$N(C_3H_7)_4J$	1,09
$N(C_2H_5)_3HCl$	1,32	$N(C_3H_7)_4NO_3$	1,06

Der geringen Dielektrizitätskonstante nach wäre zu erwarten, daß in Urethanlösung (ähnlich wie in SO_2-Lösungen) polymere und solvatisierte Molekeln deutlich hervortreten. Die bisherigen unvollständigen Untersuchungen bedürfen einer erneuten Nachprüfung.

4. Cyanamid, $CN \cdot NH_2$.

Aus der direkt ermittelten latenten Schmelzwärme $w = 49,8 \pm 0,7$ Kal. beim Schmelzpunkt 42,9° bestimmte Pratolongo (1913) die Gefrierpunktskonstante $K = 39,8$.

Analog gebaute organische Stoffe (Säureamide, Wasser, Alkohole) gaben jedoch eine Konstante, die zwischen $K = 26,6$ (Äthylalkohol) bis 32,8 (Dicyanamid) schwankte, also erheblich von dem theoretischen Werte abwich. Dieses Solvens scheint daher ein stark assoziierendes Medium zu sein.

Wegen seiner eigenartigen chemischen Konstitution als Derivat des Ammoniaks, sowie als Cyanverbindung, d. h. auf Grund des Vorhandenseins der Gruppen NH_2 und CN, verdient dieser Stoff eine erhöhte Aufmerksamkeit als Lösungs- und Ionisierungsmittel; er sollte ein starkes Lösungs- und Dissoziierungsvermögen anorganischen Elektrolyten gegenüber zeigen. Seine Dielektrizitätskonstante müßte erheblich sein.

X. Gruppe. Basische Solventien.

Anilin, $C_6H_5NH_2$; Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$; p-Toluidin; Dimethylanilin; Pyridin, C_5H_5N; Piperidin, $C_5H_{10}NH$, und Chinolin, C_9H_7N.

In dieser Klasse von Lösungsmitteln haben wir Stoffe vor uns, die die Träger ausgeprägter chemischer Funktionen sind, d. h. als Basen sich betätigen. Sie stellen also vom chemischen Standpunkt die Antipoden zu den sauren Lösungsmitteln dar. Wenn es in erster Reihe der chemische Charakter der Lösungsmittel wäre, welcher für die Molekulargröße der gelösten Salze maßgebend ist, dann müßten wir hier ganz anders geartete Molekulargewichte erwarten als in den sauren Solventien. Sind es aber wesentlich die Gesamteigenschaften der Lösungsmittel, wie sie in gewissen physikalischen Konstanten zum Ausdruck kommen, dann wird es nicht diese eine, spezifisch chemische Betätigung des Solvens, also nicht seine saure oder basische Natur, sondern jene physikalische Eigenschaft sein, welche die dissoziatorische Kraft des Solvens gelösten Salzen gegenüber charakterisieren wird. Das Ergebnis der Molekulargewichtsmessungen spricht nicht zugunsten der ersteren Anschauung. Im Gegenteil, wenn wir unter den physikalischen Konstanten der Lösungsmittel wiederum die Dielektrizitätskonstanten als Kennzahlen heranziehen, erkennen wir, daß unabhängig von ihren chemischen Gegensätzen die Solventien mit einander nahestehenden Dielektrizitätskonstanten auch hinsichtlich ihrer assoziatorischen oder dissoziatorischen Kraft sich ähneln. Nehmen wir die tabellierten basischen Solventien, so haben wir

	Dielektrizitätskonstante $\varepsilon =$
Anilin	7,1
Diphenylamin	? (3,3 bei 51°, Turner, 1914)
Pyridin.......	12,4
Piperidin	5,8
p-Toluidin ...	3,0 (5,4 bei 44°, Turner)

Auf Grund der kleinen ε-Werte können wir für alle Lösungsmittel eine geringe Dissoziationskraft den gelösten (assoziierten) Salzmolekeln gegenüber erwarten. Von den Säuren können wir ihnen an die Seite stellen die Essigsäure als Solvens mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 9{,}7$—$6{,}0$.

Für binäre Metallsalze fanden wir in der Essigsäure eine Assozia-

tion der Molekeln, und ähnliches hätten wir also auch z. B. für Piperidin und Anilin zu erwarten.

Die basischen Lösungsmittel (Anilin, Pyridin u. ä.) sind durch die große Fähigkeit zur Bildung von kristallinischen Molekularverbindungen (s. diese) ausgezeichnet. Es ist daher zu erwarten, daß auch in den Lösungen solche Solvate zwischen Salz und basischem Solvens existieren und durch den Gang der Molekulargrößen sich äußern werden. Da wegen der geringen dissoziierenden Kraft (kleine ε-Werte) für die gelösten Salzmolekeln Polymerie vorliegen wird, so wird hier mit zunehmender Konzentration M ansteigen (Polymeriezunahme), um hernach durch Solvatbildung abzunehmen; es wird also M durch ein Maximum gehen, wenn der Solvatationsbetrag den Polymerisationsvorgang überragt. Derartige Maxima sind in Schwefeldioxydlösungen (P. Walden und Centnerszwer, 1901), in Pyridin (dieselben, 1906) beobachtet worden. In wässerigen Lösungen haben zuerst Smits (1901) und W. Biltz (1902) diese Erscheinung beobachtet und gedeutet.

1. Anilin, $C_6H_5NH_2$.

Gefrierpunkt —5,96°. Molekulare Gefrierpunktserniedrigung K = 58,7 (Ampola und Rimatori). Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 7,32$ (Turner). Dichte $d_6 = 1,044$.

Ampola und Rimatori (Gazz. chim. 27, I, 35 (1897)) haben folgende Basen und Säuren in Anilin als kryoskopischem Solvens untersucht, — als Mittelwert ist K = 58,7 angenommen worden:

	Konzentrat. c	f. K	$\frac{\text{gef. K}}{58,7}$
Basen:			
Pyridin, C_5H_5N	0,77—2,7	55,2—54,8	0,94
Piperidin, $C_5H_{11}N$	0,67—3,29	59,3—55,5	1,01—0,95
p-Toluidin, $C_6H_4(CH_3)NH_2$	0,54—7,61	66,88—63,56	1,14—1,08
o-Toluidin	0,21—6,28	77,68—48,04	1,32—0,82
Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$	0,64—8,99	134,79—60,5	2,3—1,03
Chinolin, C_9H_7N	0,59—8,54	86,3—70,22	1,47—1,2
Coniin, $C_8H_{17}N$	0,33—5,83	75,95—57,0	1,29—0,97
Säuren:			
Valeriansäure, C_4H_9COOH	0,28—7,54	58,1—54,88	1—0,92
Isobuttersäure, C_3H_7COOH	0,51—1,07	60,0—61,86	1,02—1,05
Phenol, C_6H_5OH	0,43—3,25	69,65—61,19	1,19—1,04
Benzoesäure, C_6H_5COOH[1]			1

[1]) Bauke, Z. physik. Ch. 6, 593.

Während die untersuchten Säuren als nahezu normale Molekeln gelöst erscheinen, weisen die meisten der untersuchten Basen ein anormales Verhalten auf: in größeren Konzentrationen scheinen normale oder schwach assoziierte Molekeln zu existieren, welche mit zunehmender Verdünnung „zerfallen" und für Dimethylanilin bis zu i = 2,3 gehen. Für Verdünnungen v = ca. 20 beträgt i

für Dimethylanilin .... i = 2,3
„ Chinolin .... i = 1,4
„ Coniin .... i = 1,2
„ p-Toluidin .... i = 1,1

Eine erhebliche Dissoziation ist hier ausgeschlossen, da diese Lösungen überaus schlechte Stromleiter sind; eine Solvatbildung kann auch nicht die wesentliche Ursache für diese hohen i-Werte sein, da 1. die letzteren gerade mit zunehmender Verdünnung zunehmen und 2. bei den wahren Solvaten (z. B. Phenol-Anilin oder den wahren Salzen) i nur wenig von der Einheit abweicht.

Hervorgehoben sei noch, daß ganz ähnliche Anomalien noch folgende Nichtelektrolyte zeigen: Caprylalkohol (i steigt bis auf 2,8!;) Toluol, bei welchem mit zunehmender Verdünnung ebenfalls i den abnormen Wert 2,8 erreicht; Benzaldehyd, bei welchem i in ver-

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat. c	i	i bei v = ca. 30
$N(CH_3)_4Cl$	109,5	122—188	0,39—3,00	0,90—0,58	0,92
$N(CH_3)_4Br$	154	178—227	0,65—2,50	0,86—0,68	0,91
$N(CH_3)_4J$ (schwer lösl.)	201	220—232	0,59—0,87	0,91—0,87	0,91
$N(CH_3)_4NO_3$ ..	136	135—202	0,27—2,04	1,0—0,67	0,90
$N(CH_3)_4CNS$...	132	173—211	0,57—2,97	0,76—0,63	0,85
$AgNO_3$........	170	156-180-208	0,25-0,86-5,3 v=65—19—3	1,09—0,94—0,82	
$N(C_2H_5)_4Br$	210	243-294-272	0,58-5,18-8,05 v= 35-4-2,5	0,87—0,71—0,78	
$N(C_2H_5)_4J$	257	321-360-380 v=32—10—5	0,77-2,58-4,54	0,80—0,71—0,68	
$N(C_3H_7)_4J$	313	354 bis 386-370-332	0,92 bis 3,0—6,0—8,7 v= 33 bis 11—7—5—3	0,89 bis 0,81-0,85-0,94 Minim.	
$C_6H_5NH_2 \cdot HJ$..	221	222-259-244	0,63-3,04-8,25	1,0-0,85-0,90	
$C_6H_5NH_2 \cdot HBr$..	174	195-206-233	0,39-1,22-2,27	0,89—0,84—0,75	
NH_4J.........	144,9	144-157-170	0,40-1,30-2,13	1,0—0,92—0,85	
Piperidinpikrat	314	313-348-362	0,64-2,03-3,26	1,0—0,90—0,87	

dünnten Lösungen den Wert 1,4 hat, dagegen in konzentrierten i = 2 aufweist.

Salze. Konstante K = 58,7. Schmelzpunkt —5,95° (P. Walden, 1913). Kryoskopisch. (S. Tabelle Seite 176.)

Sämtliche binären Salze sind in Anilinlösungen noch bei relativ großen Verdünnungen (etwa v = 30 l) assoziiert. Diese Tatsache steht im Einklang mit der kleinen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 7,1$ des Anilins, welches zu den schwach dissoziierenden Solventien gehört. Maxima der Molekulargrößen treten ebenfalls hier auf als Folgeerscheinung der Polymeriezunahme und gleichzeitiger Vermehrung der Solvatation der Molekeln.

Für alle tetraalkylierten Ammoniumsalze ist unabhängig vom Anion (Cl, Brom, Jod, NO_3 und SCN) der Assoziationsgrad praktisch gleich ($x = \frac{1}{i} = 1,1$ bei v = 30). Der Assoziationsgrad $x = \frac{1}{i}$ ist auch für die verschiedenen binären Salze (mit organischen oder anorganischen Basen) nahezu gleich oder nur wenig verschieden:

	x=		x=
$N(CH_3)_4Cl$	1,1	NH_4J	1
$N(C_2H_5)_4Br$	1,1	$AgNO_3$	1
$N(C_3H_7)_4J$	1,1	Piperidinpikrat ..	1

Kryoskopisch in Anilin mit K = 63,6 hat auch A. Sachanov (Monographie, Odessa 1916, S. 179) einige Messungen angestellt:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	c gr Salz pro 100 g Solvens	Assoziation x
NH_4J	145	176—178	1,363—1,538	1,2
$N(C_2H_5)_4J$.	257	338—423	2,042—3,62	1,32—1,61

Anilin (ebullioskopisch).

Siedepunkt 184°. Molekulare Erhöhung = **32,2** (Beckmann), 32,2 (R. Meyer und Jaeger, Berl. Ber. **36**, 1555 (1903)).

Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$: $M_{theor.} = 262$, $M_{gef.} = 230—300$ (E. Beckmann, Berl. Ber. **39**, 2612 (1906)).

Die Konstante dürfte hiernach zu klein ausgewertet worden sein. Theoretisch aus der Verdampfungswärme erhält man $K = \frac{0,02\,T^2}{\lambda} =$ 36,4—44,9 (bei $\lambda = 113,9—92,3$). Aus der spezifischen Kohäsion

erhielt Walden (1908) den Wert $K = \frac{0,00043\,T^2}{\alpha^2} \cdot \log T = 41,9$. Nach Trouton ist $K = 0,00096 \times M \times T = 40,8$.

2. p-Toluidin, $C_6H_4(CH_3)NH_2$.

Dielektrizitätskonstante = 3,0 (fest), 5,4 (Turner, beim Fp.). Der Schmelzpunkt des reinen Solvens liegt bei 43,4⁰. Nach Eykman (Z. physik. Ch. **3**, 203 (1889)); **4**, 515) ist der Schmelzpunkt = 39,1⁰ bzw. 42,5⁰, die Dichte $d_{38,7} = 0,99$ oder $d_{44,4} = 0,966$, und die kryoskopische Konstante K = 51. Nach Auwers (Z. physik. Ch. **42**, 513 (1902)) beträgt der Schmelzpunkt = 42,1⁰, und K = 53; ebenso nach Bruni und Padoa (Gazz. chim. **33**, I, 78 (1903)). Das spezifische

		$K_{gef.}$	
Basen:			
Diphenylamin[1])	1,51—8,44	53,7—57,3	1
			$i = \frac{K_{gef.}}{53} = < 1$
Anilin[2])	1,704—5,106	49,5—48,4	≤ 1
ψ-Cumidin[2])	1,42—4,36	56,1—54,8	1
β-Naphthylamin[2]) .	1,69—5,02	53,2—55,2	1
Diazoamidobenzol[2])	1,19—4,05	57,7—56,6	> 1
Säuren:			$x = \frac{53}{K_{gef.}}$
C_6H_5COOH[1])		38—44,5	1,4—1,2
o-$C_6H_4(OH)COOH$[1]) ..		30—44,2	1,77—1,20
$C_6H_4(COOH)_2$[1]) ...		20—20,2	2,3
Wasser, H_2O[1])		34—27,6	1,5—2
Salze[3]):			$\frac{53}{K_{gef.}}$
$JN{<}^{C_6H_5}_{(CH_3)_3}$	2,24—8,37	41,2—38,6	1,29—1,37
$HCl \cdot C_6H_4(CH_3)NH_2$ (p-)	1,24—4,05	37,3—32,8	1,42—1,62
$HCl \cdot C_6H_5CH_2NH_2$	1,79—3,16	39,3—38,4	1,35—1,38
			Dissoziation $i = \frac{K_{ge}}{53}$
$HCl \cdot C_6H_5NH_2$.......	1,11—4,31	85,4—81,6	1,61—1,54
$HCl \cdot \beta$-$C_{10}H_7NH_2$ ...	1,28—3,08	94,5—93,5	1,79—1,78
$HCl \cdot C_6H_2(CH_3)_3NH_2$	0,91—3,99	99,0—94,2	1,87—1,78

[1]) Eykman, l. c.
[2]) Goldschmidt, l. c.
[3]) Goldschmidt, Berl. Ber. **24**, 2317 (1891).

Volumen des flüssigen p-Toluidins bei 39° ist v = 1,046 (Block, Z. physik. Ch. **78**, 410 (1912)). Nehmen wir die molekulare Gefrierpunktskonstante K = 53 an, so können wir folgende Molekulargewichte bzw. Assoziationsgrade berechnen (s. Tabelle Seite 178).

Der tatsächlich vorhandene erhebliche Polymeriegrad echter Salze ist aus den unlängst von Turner und Pollard (Journ. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914)) mit der Konstante K = 53,72 untersuchten Fällen ersichtlich (Ch. Zentralbl. 1914, II, 1138).

$N(C_2H_5)_4J$ = 257,1. $M_{gef.}$ = 410,1—358. Konzentration (= Milligramm Mol pro 100 g Solvens) = 5,75—28,74; x = 1,60—1,39.

Bei v = 4 beträgt der Assoziationsgrad x:

			x =
Isobutylammoniumchlorid	1,74	$N(C_2H_5)_4Br$.	1,62
Diäthylammoniumchlorid	1,55	$N(C_2H_5)_4J$ ..	1,45
Triäthylammoniumchlorid	1,13	$N(C_3H_7)_4J$.	1,33
Tetraäthylammonium-chlorid	0,96 (?P.W.)	$N(C_3H_7)_4NO_3$	1,51

p-Toluidin (ebullioskopisch).

Siedepunkt 198°. Molekulare Erhöhung mit Benzil und Diphenylamin = 41,4 (E. Beckmann, Berl. Ber. **39**, 2614 (1906)).

Alsdann für Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ = 262. $M_{gef.}$ = 263—267.

Auf Grund der geringen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{44} = 5,4$ des p-Toluidins läßt sich von vornherein sein Verhalten als Lösungsmittel dahin präzisieren, daß gelöste binäre Salze 1. eine sehr geringe Ionenspaltung aufweisen werden, daher bei den etwaigen Anomalien der Molekulargewichte der Dissoziationsgrad praktisch nicht berücksichtigt zu werden braucht, 2. erhebliche Polymerie- oder Assoziationsgrade zu konstatieren sein werden, 3. zwischen den Polymeren und dem Lösungsmittel Solvatbildung auftreten wird, die in der Abnahme des Molekulargewichts bei zunehmender Konzentration der Lösungen sich äußern muß, und 4. scheinbare große i-Werte ($i = \frac{K_{gef.}}{53}$) nicht durch Ionenspaltung, sondern durch Solvolyse zu deuten sind. Aus dem nicht allzu umfangreichen Beobachtungsmaterial ergibt sich eine Bestätigung der obigen Erwartungen, und die Base p-Toluidin als Lösungsmittel (mit $\varepsilon = 5,4$) verhält sich ähnlich wie der Kohlenwasserstoff Chloroform ($\varepsilon_{20} = 4,95$ bzw. $\varepsilon_{61} = 4,13$).

Die Säuren sind polymolekular (bimer) gelöst, die Basen praktisch monomolekular; die beständigen binären Salze sind polymerisiert,

wobei eine Solvatbildung sich äußert (vgl. $N(C_2H_5)_4J$). Die Salze schwacher Basen ergeben i-Werte von hohen Beträgen, d. h. unterliegen einer solvolytischen Spaltung, z. B. $C_6H_2(CH_3)_3NH_2 \cdot HCl \rightleftarrows HCl + C_6H_2(CH_3)_3NH_2$. Bei größerer Stärke der Basen (z. B. Chlorhydrat des Benzylamins) überlagern sich Polymerie, Solvatation und ev. Solvolyse, wodurch eine Konstanz des Molekulargewichts herbeigeführt wird.

3. Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$, als Solvens.

Ampola und Rimatori (Gazz. chim. **27**, 51 (1897)) haben die kryoskopische Konstante dieses bei +1,96° gefrierenden Solvens zu K = 58 ermittelt. Für einzelne Elektrolyte geben sie folgende Daten:

	c	gef. K_1	$i = \frac{\text{gef. K}}{58}$
Basen[1]):			
Pyridin, C_5H_5N	1,655—8,79	76,3—54,6	> 1!
Piperidin, $C_5H_{11}N$	1,49—6,49	45,7—47,3	< 1
Anilin, $C_6H_5NH_2$	0,59—5,94	55,06—52,08	1
o-Toluidin, $C_6H_4CH_3NH_2$ ..	0,77—6,19	63,99—54,89	≥ 1!
Chinolin, C_9H_7N	2,52—7,65	83,85—56,89	> 1!
Säuren[2])			$x = \frac{58}{K_1}$
Ameisensäure, HCOOH ...	0,68—6,24	43,15—19,96	> 1—3!
Isobuttersäure, C_3H_7COOH	0,52—7,27	49,46—39,16	> 1—2
Valeriansäure, C_4H_9COOH	0,49—9,1	144,0—44,98	?
Phenol, C_6H_5OH	0,46—8,47	55,65—49,26	> 1

Dimethylanilin besitzt eine kleine Dielektrizitätskonstante, und zwar $\varepsilon = 5{,}0$ (Mathews); 4,5 (Walden).

Als Lösungsmittel wird es daher binäre typische Salze in stark polymerer Form enthalten; ebenso, analog p-Toluidin, Chloroform u. ä., wird es Solvate bilden; Halogensalze von schwächeren Aminbasen wird es solvolytisch spalten, daher $i > 1$ ergeben.

4. Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$.

Schmelzpunkt 50,2° (Eykman, Z. physik. Ch. **3**, 206 (1889)), 54° (Stillmann und Swain, ib. **29**, 710 (1899)), 53° (Rogers, Hol-

[1]) Das Verhalten der Basen ist unregelmäßig, in verdünnten Lösungen ist eine Scheindissoziation vorhanden. (Vielleicht ist die Konstante zu klein angenommen worden oder es wirkt die Hygroskopizität störend?)

[2]) Die Säuren treten sämtlich in polymeren Molekeln auf.

mes und Lindsay, Chem. Zentr. 1921, III, 467). Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung wurde von Eykman (l. c.) für unendliche Verdünnung zu K = 88 angegeben (in endlichen Verdünnungen betrug K = 86). W. E. S. Turner und Pollard geben K = 84. Aus der latenten Schmelzwärme w = 23,97 (Stillmann und Swain) ergibt sich der Wert $K = \frac{0,02\,(273 + 54)^2}{23,97} =$ [illegible]

Die Dielektrizitätskonstante ist ca. 4 (Walden), 3,3 bei 51° (Turner). Als erster hat Tinkler (1909) einige Salze in Diphenylamin kryoskopiert, dann unabhängig voneinander Turner und Walden.

Tinkler (J. Chem. Soc. **95**, 923 ff. (1909)) bestimmte folgende Salze:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration c	Assoziation
$C_5H_5NCH_3 \cdot J$	221	833—892	1,4—2,4	4
$C_9H_7NCH_3 \cdot J$	271	423—644	0,63—2,5	2—3
Methyl-phenyl-acridonium-jodid	397	438—685	0,65—2,0	1—2
$N(C_3H_7)_4J$	313	1362	3,0	4

Turner und Pollard (J. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914)), Gefrierpunktskonstante K = 84:

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentration c
$N(C_2H_5)_2H \cdot HCl$.	109,6	194,2—226,6	6,66—36,50*)
$N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$ ..	137,6	143—202,8	6,03—56,66*)
$N(C_2H_5)_3 \cdot HBr$.	182	203,9—309,6	7,19—35,06*)
$N(C_2H_5)_3 \cdot HJ$ ..	229	212,6—446,7	3,11—33,17*)
$N(C_2H_5)_4J$[1])	257	1414—949	22,4—45,6*)
$N(C_3H_7)_4J$	313	1285—1377	8,99—24,4*)
$N(C_3H_7)_4NO_3$ ...	248	619,7—978,1	4,34—25,83*)

Auf v = 4 bezogen ist der Polymeriegrad x der folgende:

	x=		x=
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1,98	$N(C_2H_5)_4J$	5,0
$N(C_2H_5)_3HCl$	1,34	$N(C_3H_7)_4J$	4,46
$N(C_2H_5)_3HBr$	1,57	$N(C_3H_7)_4NO_3$	3,98
$N(C_2H_5)_3HJ$	1,84		

*) Die Konzentrationen sind in Milligramm-Molekeln pro 100 g Lösungsmittel angegeben.

[1]) Aus dem anomalen Verhalten von $N(C_2H_5)_4J$ ist deutlich der Einfluß der Solvatbildung (Abnahme von M mit zunehmender Konzentration) zu erkennen.

P. Walden (Z. physik. Ch. **94**, 324 (1920)) hat folgende Messungen mitgeteilt. Der Schmelzpunkt des Diphenylamins war 53,5°, die Dichte des flüssigen Solvens $d_{54} = 1,059$:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Verdünnung v	Assoziationsgrad $x = \frac{M_{gef.}}{M_{theor.}}$	x bei v = 30 l
$N(C_2H_5)_4J$	257	557—1076	38—7,35	2,17—4,22	ca. 2,5
$N(C_3H_7)_4J$	313	544—1104	35,1—10,5	1,77—3,5	1,77
$N(C_5H_{11})_4J$	425	443—639	125—34	1,04—1,50	1,5
$N(C_2H_5)_4Cl$	165,5	365—533	48,2—13,2	2,18—3,22	2,3
Pikrate:					
$N(C_3H_7)_4 \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$	414	423—479	80—38	1,02—1,16	ca. 1,25
$C_5H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$	314	316,8—320	410—28	1	1
$N(C_5H_{11})_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ ..	456	456—489	92—38	1—1,07	1,1
				Dissoziation:	
Dimethylpyronpikrat	353	175,8—203,5	55,8—9,5	i = 2,01 — 1,73	
Anilinpikrat	322	135—181	259—39,6	2,39—1,77	
p-Toluidinpikrat	336	160,6	141	2,09	
Methylanilinpikrat ..	336	161,6—188	130—44,4	2,09—1,79	
Dimethylanilinpikrat	350	213—240	80,4—46	1,64—1,46	
s-Collidinpikrat	350	300—368,1	138—14,4	1,17—1	
Pyridinpikrat	308	241,6—275,1	97,8—25,5	1,28—1,12	
Anilinsalizylat	231	114,4—126,5	117—25,3	2,02—1,83	
Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ ..	229	221—240	c = 0,72—3,99	1—1,05	

In dem Diphenylamin zeigen gelöste binäre Salze eine sehr große Mannigfaltigkeit des kryoskopischen Verhaltens: hochgradige Polymerie einerseits, gleichzeitig Solvatbildung und weitgehende Dissoziation (bis zur Über- oder Ultradissoziation mit $i \geq 2$) andererseits. Die letztere Art des Verhaltens tritt bei den Salzen schwacher Basen auf, ist daher auf eine der Hydrolyse ähnliche „solvolytische" Spaltung zurückzuführen. Die Polymerie charakterisiert wiederum die Molekeln typischer binärer Salze. Was im besonderen die Polymeriegrade der starken binären Salze betrifft, so ergibt sich das folgende Bild:

1. Bei gleichem Kation fällt die Polymerie in der Reihe Jodid > Bromid > Chlorid bzw. Jodid > Nitrat > Pikrat:

Kation	Anionen		
	Cl′	Br′	J′
$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$			
v = 4	x = 1,34	1,57	1,84
v = 20	2,5	—	3,0
$(C_3H_7)_4N^{\cdot}$	Pikrinsäure	Nitration	J′
v = 4	—	3,98	4,46
v = 30	1,25	—	1,77

2. Bei gleichem Anion fällt die Polymerisationstendenz vom Tetraäthyl- > Tetrapropyl- > Tetraamylammoniumion:

Anion	Kationen		
J′	$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	$N(C_3H_7)_4^{\cdot}$	$N(C_5H_{11})_4^{\cdot}$
v = 30	x = 2,5	1,77	1,5

Vergleichen wir das Diphenylamin als ein basisches Solvens mit einem ähnlichen basischen Lösungsmittel, z. B. Phenylamin (Anilin), so erhalten wir für übereinstimmende Verdünnungen (V = etwa 30) folgende Assoziationsgrade:

	Anilin (Dielektrizitäts-Konst. $\varepsilon = 7,1$) Assoziationsgrad x	Diphenylamin (Dielektrizitäts-Konst. $\varepsilon = 3\text{-}4$) Assoziationsgrad x
$N(C_2H_5)_4J$	1,2	2,5
$N(C_3H_7)_1J$	1,12	1,7
Piperidinpikrat	1,0	1,02

Da nun Anilin zu den schwachen Ionisierungsmitteln gehört und die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 7,1$ hat, so muß Diphenylamin, in welchem die gelösten Salze noch erheblicher assoziiert sind als in Anilin, ein weit schlechteres Ionisierungsmittel sein und eine Dielektrizitätskonstante $\varepsilon < 7 > 3$ besitzen.

5. Pyridin, C_5H_5N, als Solvens.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 12,4$ bei 21° bzw. 9,5 bei 116° (Turner). Die Angaben über die Siedekonstante des Pyridins sind erheblichen Schwankungen unterworfen, und zwar: K = 30,07 (Werner und Schmujlow, 1897), 30,7 (Rosenheim und Wage, 1897), 29,5 (R. Innes, 1901), 28,5 (Schroeder, 1905), 28,14 (Speranski und Goldberg, 1900), **27,1** (Walden und Centnerszwer, 1906), **26,9**

(van Scherpenberg, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **35**, 356 (1916)). Dichte beim Siedepunkt $d_{115/4}$ = 0,883 bzw. 0,878 (Turner).

Molekulargrößen in Pyridinlösungen (ebullioskopisch).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentration	
$AgNO_3$[1]	170	166,4 → 160,0	0,92 → 3,45	1,02 → 1,06
„ [2]	170	199 → 214	1,71 → 7,19	0,85 → 0,79
„ [3]	170	199 → 210	5,0 → 13,7	0,85 → 0,81
$AgCN$[2] ..	134	200 → 228	1,4 → 1,88	0,67 → 0,59
$AgCNS$[2] .	166	174 → 184	0,98 → 1,72	0,95 → 0,90
Ag_2SO_4[2] .	312	347	0,61	0,90
$HgCl_2$[2] ..	271,2	280,5 → 288	2,1 → 4,7	0,97 → 0,94
$HgBr_2$[2] .	360	408 → 436	2,29 → 4,97	0,88 → 0,82
HgJ_2[2] ..	454	416 → 448	0,63 → 5,35	1,09 → 1,01
	454	284 → 319	0,90 → 3,22	1,60 → 1,42
$Hg(CN)_2$[2] .	252	283 → 284	1,88 → 4,06	0,89 → 0,89
„ [1] .	252	235 → 210	0,86 → 2,59	1,07 → 1,20
$CuCl_2$[1] ...	134	136,0 → 139,4	1,56 → 3,86	0,99 → 0,96
„ [4] ...	134	—	—	—
$BeCl_2$[5] ...	79,8	77,8 → 81,2	1,7 → 3,16	1,03 → 0,98
$FeCl_2$[1] ...	127	112,3 → 107,9	0,33 → 0,77	1,13 → 1,18
	127	—		

Ferner: CuBr, CuCl, $Cu_2(CN)_2$, $Pb(NO_3)_2$, FeCl $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $SnCl_2$, $SnBr_2$, CdJ_2, $CoCl_2$, $CoBr_2$, $AlCl_3$, — meist einfache Molekeln, jedoch Kompexbildung mit Pyridin (Werner und Schmujlow, l. c.).

Bernsteinsäure[7]	118	127—113	1,2—8,4	0,93—1,04
Weinsäure[7]	150	160—165	1,8—12,1	0,93—0,91
Salizylsäure[7]	138	123—136	0,98—12,0	1,12—1,0
Pikrinsäure[8]......... (als Pyridinsalz)[8] .	229 308	230—220	5,4—10,1 (als Salz)	1,0—1,04
Hexanitrodiphenylamin[8] (als Pyridinsalz[8]) ..	439 518	356—286	2,76 —7,55	1,45—1,81
Methylphenylacridonium-jodid[9]	397	408—381	1,67—1,3	

[1]) Werner und Schmujlow, Z. anorg. Ch. **15**, 18 (1897).
[2]) Schroeder, Habilitationsschrift (Gießen 1904); s. a. Z. anorg. Ch. **44**, 1 (1905).
[3]) Speranski und Goldberg, J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 803 (1900).
[4]) Nicht bestimmbar, gibt Siedepunktserniedrigung! (Schroeder, l. c.).
[5]) Rosenheim und Wage, Z. anorg. Ch. **15**, 316 (1897).
[6]) Nicht bestimmbar, gibt Siedepunktserniedrigung (Schroeder, l. c.).
[7]) Jones, Journ. Chem. Soc. **79**, 265 (1901).
[8]) Hantzsch und Caldwell, Z. physik. Ch. **61**, 234 (1908).
[9]) Hantzsch, Berl. Ber. **44**, 1782 (1911).

Walden und Centnerszwer (Z. physik. Ch. **55**, 321 (1906)) haben die auffallenden Anomalien für Salze in Pyridinlösungen auf fehlerhafte Messungen zurückgeführt (z. B. auf Spuren von Feuchtigkeit u. a.). Mit einer neuen ebullioskopischen Konstante $K = 27{,}1$ (Siedepunkt des Solvens $= 115^0$, $d_{115} = 0{,}883$) erhielten sie die nachstehenden Molekulargrößen:

	$M_{theor.}$	M_o	Zugehörige Konzentrat. p	
$HgCl_2$ ...	271,2	278—264	1,66—6,85	0,98—1,01
		268—240	4,80—23,0	1,01—1,12
$HgBr_2$....	360,2	371—345	3,91—20	0,97—1,05
HgJ_2.....	454,0	452—430	4,45—22,7	1,0—1,05
$Hg(CN)_2$.	252,4	255—225	2,53—13	0,99—1,12
$Hg\langle^{C_2H_5}_{Cl}$ ..	264,8	262—264	1,94—13	1,01—1,00
$KHgJ_3$ ..	620	500—538	2,06—17	1,24—1,15
$AgNO_3$ ..	170	161—194	1,65—2,4	1,06—0,87
		bis	bis	bis
		208—**225**—212	4—9,20	0,81-**0,75**-0,79
			(v = 12—8—5—2—ca. 1)	
$N(C_2H_5)_4J$	257,1	315—351	0,71—1,45	0,82—0,73
			(v = 41—20)	
$FeCl_3$	162,4	130—150	2,63—13,8	1,25—1,08

Diese Elektrolytlösungen weisen alle typischen Merkmale des Verhaltens in einem schwachen Ionisierungsmittel auf: 1. für schlecht leitende Salze (Hg-Salze) nimmt das Molekulargewicht mit der Konzentration ab, 2. gut leitende binäre Elektrolyte ergeben ein Molekulargewicht, das größer ist als das theoretische, 3. das Silbersalz (als leichtlösliches) zeigt mit zunehmender Konzentration ein Aufsteigen des Molekulargewichts bis zu einem Maximum. Wir deuten dies durch die Solvatbildung (1. und 3.), durch eine Polymerie der Molekeln, durch beginnende Ionenspaltung und (beim $FeCl_3$, auf Grund des Rückganges der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung) durch solvolytische Spaltung.

Die untersuchten organischen Säuren weisen eine Neigung zur Assoziation auf, und zwar bilden sie sowohl polymere Molekeln bzw. in Anwesenheit des Pyridins polymere Salze), als auch Solvate, worauf z. B. die Abnahme des Molekulargewichts mit zunehmender Konzentration hinweist. Von Turner und Pollard (J. Chem. Soc.

105, 1751 (1914)) werden noch folgende Angaben gemacht (x = Assoziationsgrad) bei $v = 4$:

	x =
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1,83
$N(C_2H_5)_3HCl$	1,27
$N(C_2H_5)_4J$ ..	(?) 2

Nach der Methode der Dampfdruckerniedrigung von Will und Bredig (s. S. 94) wurden untersucht:

		M_{the}	$M_{gef.}$
Li-Salz der Anisyl-Furazancarbonsäure, Lösung in Pyridin	violett	275	258
$N(CH_3)_4$ Salz „ „ „ „ „	blau	342	377

A. Hantzsch und Heilbron, Berl. Ber. **43**, 77 1910.

Da die Li-Salze stark zur Polymerisation neigen, ist es nicht unwahrscheinlich, daß die beobachtete Dissoziation durch Solvatbildung bedingt ist.

6. Piperidin, $C_5H_{10}NH$.

In Piperidinlösungen ergeben die Salze fast durchweg ein zu hohes Molekulargewicht, so daß augenscheinlich polymere Molekeln vorhanden sind. Siedepunkt 105°. K = 28,4. Nach der Troutonschen Regel ist K = 0,00096. M. T. = 30,8.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Assoziationsgrad $\frac{M_{gef.}}{M_{theor.}}$
AgCl .	143,03	340	2,4
AgBr .	187,42	436	2,3
AgJ ..	234,2	472	2,02
$AgNO_3$	169,6	282	1,66
$CdBr_2$	271,2	302	1,1
CdJ_2 .	365	365	1,0
$ZnCl_2$.	136	150	1,1
$CoCl_2$.	130	145	1,1

Werner und Ferchland, Z. anorg. Ch. **15**, 15 (1897).

Die Silbersalze zeigen eine beginnende chemische Wechselwirkung (Reduktion): Die erhaltenen Werte sind sehr erheblichen Schwankungen unterworfen.

Das Piperidin als Solvens zeigt ein eigenartiges Verhalten:

1. Aus den ebullioskopischen Messungen ergeben sich keinerlei Anzeichen für eine Dissoziation in Ionen;
2. Salze, die in wässeriger Lösung gute Elektrolyte sind und nicht zur Polymerie neigen (z. B. $AgNO_3$), erscheinen hier in assoziierter Form, bimolekular;
3. Salze, die in wässeriger Lösung polymer sind und sich nur wenig in Ionen spalten (z. B. CdJ_2, $CdBr_2$), treten hier monomolekular auf.

Da die Dielektrizitätskonstante des Piperidins nur $\varepsilon = 5,8$ beträgt, so gehört es zu den schwachen Dissoziatoren. Als solches muß es die Assoziation gelöster Salzmolekeln befördern und den Grad der Assoziation mit zunehmender Konzentration steigern; es muß auch die Solvatbildung begünstigen. Die Ionenspaltung ist sehr gering.

An die obigen vier Basen wollen wir das Chinolin, C_9H_7N, anschließen.

7. Chinolin, C_9H_7N, als ebullioskopisches Solvens.

Siedepunkt 232—234° (754 mm). Ebullioskopische Konstante K = 56,1 (E. Beckmann).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$ im Mittel
$ZnCl_2$	136,3	139
$ZnBr_2$	225	222
ZnJ_2	319	320
$CdCl_2$	183	185
$CdBr_2$	272	271
CdJ_2	366	363
CuCl..........	99	107—174
$CoCl_2$	130	139 bzw. 136 aus $CoCl_2 \cdot 2C_9H_7N$
$CoBr_2$.........	219	228 bzw. 224 aus $CoBr_2 \cdot 2C_9H_7N$
$NiCl_2$	129,6	133
$NiBr_2$	218,6	229
Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$[1]	262	ca. 250

[1]) E. Beckmann, Berl. Ber. **39**, 2616 (1906); vgl. auch Wichelhaus, ib. **26**, 2549 (1893); Berblinger und Scholl, ib. **36**, 3430 (1903).

Das Lösungsvermögen des Chloroforms für Salze substituierter Ammoniumbasen ist eine ganz charakteristische Eigenschaft. Während tetrachloriertes Methan, CCl_4, ein schlechtes Lösungsmittel und dichlorsubstituiertes, CH_2Cl_2, ein mäßiges, ist das trichlorsubstituierte Chloroform, $CHCl_3$, ein vorzügliches Solvens. Es löst im allgemeinen um so leichter, je mehr Alkyl- oder Arylreste und je komplexer (kohlenstoffreicher) die Alkylradikale in dem Ammoniumsalz sind; so z. B. sind Mono-methyl und -äthylammoniumsalze so gut wie unlöslich, Monopropyl- und -amylammoniumsalze dagegen schon löslich. Tetramethylammoniumsalze sind praktisch unlöslich, Tetraäthylammoniumchlorid und -bromid bereits leicht, das Jodid jedoch noch schwer löslich, von den Tetrapropylammoniumsalzen dagegen auch das Jodid leicht löslich usw.

Es bietet sich also in diesem Kohlenwasserstoff eine außerordentlich große Mannigfaltigkeit für die Untersuchung der gelösten binären Salze dar. Indem wir die Salze je nach ihren Typen (mono-, di-, tri- und tetrasubstituierte) und ihrer Komplexheit variieren, erhalten wir hier ein erschöpfendes Bild der Molekulargrößen in ihrer Abhängigkeit von der Konstitution dieser Salze.

Das Chloroform bietet aber bei den ebullioskopischen Messungen Anomalien dar, die die Schlußfolgerungen aus den experimentell erhaltenen Molekulargrößen beeinträchtigen können. Wir finden nämlich für dieses Solvens folgende Siedekonstanten: K = 35,9 (W. Biltz), 36 (Ostwald-Luther, Handbuch, 287 (1910)), 36,6 (E. Beckmann, 1890), 38,8 (Beckmann, 1907), 39,1 (C. Drucker, Z. physik. Ch. **74**, 617 (1910)), 39,0 (W. E. S. Turner, J. Chem. Soc. **99**, 891 und **97**, 1184 (1910)), 38,8 (E. Beckmann, Z. physik. Ch. **88**, 29 (1914)). Bei Beckmann (1914) und Drucker (l. c.) sind auch Messungen über die Siedekonstante bei Drucken $p \gtrless 1$ Atm., bzw. Temperaturen zwischen $t = 70—18^0$. Diese Schwankungen der experimentellen Werte sind teils durch die Ausbildung lokaler Temperaturdifferenzen (daher Vermehrung der Dampfblasenbildung notwendig), teils vielleicht durch Feuchtigkeit und Lichtwirkung bedingt. Theoretisch lassen sich folgende Konstanten berechnen:

Van't Hoffsche Gleichung	Nernst-Troutonsche Gleichung	korr. Waldensche Gleichung
$K = \frac{0{,}02\,(273 + 65{,}2)^2}{58{,}5}$	$K = \frac{M.\,T.}{479 \log T - 0{,}353\,T}$	$K \quad \frac{0{,}0004315\,T^2}{a^2} \quad \log T$
$K = 38{,}3$	$K = 36{,}6$	$K = 38{,}2$

Kryoskopisch wurde Chloroform von E. Beckmann und Waentig (Z. anorg. Ch. **67**, 35 (1910)) benutzt; $K_{kr} = 46,8$.

Alkohol, C_2H_5OH, erwies sich polymer: $x = 1,3—2,4$.

I, Halbelektrolyte in Chloroform.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	c g in 100 g Solvens	Assoziation x
$POCl_3$[1]	153,5	159—164	1,5—3,7	1,04—1,07
$SOCl_2$[1]	119	233—240	1,3—2,3	1,93—2,0
$FeCl_3$[2]	162,5	153,9	0,59	—
$SbCl_5$[3]	297,3	187—285	0,91—5,03	dissoz.
$SbCl_3$[4]	226,6	284—262	6,4—11,1	1,16—1,25
$SbBr_3$[4]	360	420—383	5,1—9,9	1,06—1,19
Kupferoxyamidin, $(C_{14}H_{13}ON_2)_2Cu$[5]	514	524—502	1,6—5	1

Die beiden Antimonverbindungen sind also teilweise assoziiert, das Leysche Komplexsalz ist dagegen monomolekular gelöst.

Ricinölsaures Nickel, $[C_{17}H_{32}(OH)COO]_2Ni$[6]	652,7	2984—2490	4,06—14,0	5—4
$(C_6H_5CH_2)_2SO$[6]	230	247—225	1,02—4,38	1
$(C_2H_5)_2SO_2$[6]	122	173—131	2,27—9,13	1,5—1

Thoriumacetylaceton, $Th(Ac)_4 = 628$. $M_{gef.} = 569—457$ (K = 35,9. W. Biltz, Lieb. Ann. **331**, 339 (1904)).

$(C_6H_5)_5Cr \cdot Br$ gibt das normale Molekulargewicht (F. Hein, Berl. Ber. **52**, 195 (1919)).

Jod, $J_2 = 254$. p = 0,800—5,26. gef. $M_{korr.} = 230$ (K = 36,6; Beckmann, Z. physik. Ch. **17**, 115 (1895), bzw. $M_{korr.} = 266,7$ (K = 38,8. Beckmann, ib. **58**, 557 (1907)).

Bereits diese nicht allzu zahlreichen Beispiele lassen die Mannigfaltigkeit der Molekularzustände in Chloroformlösungen hervortreten. Es sind

a) monomolekular: $POCl_3$, $FeCl_3$, das Leysche Komplexsalz, das Heinsche Salz, die organischen SO_2- und SO-Verbindungen, das Jod;

[1]) Oddo und Serra, Gazz. chim. 29, II, 318 (1899).
[2]) Timmermans, Bull. Acad. Belg. XX Nr. 1—2 (1906).
[3]) E. Moles, Z. physik. Ch. **90**, 85 (1915). K = 38,2.
[4]) Turner, Journ. Chem. Soc. **99**, 905 (1911). K = 39.
[5]) Ley und Krafft, Berl. Ber. **40**, 702 (1907).
[6]) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg (1915). Ebullioskop. K = 36.

b) polymerisiert, und zwar annähernd bimolekular: $SOCl_2$ (? P.W.), polymolekular das ricinolsaure Nickel, schwach polymerisiert: $SbCl_3$ und $SbBr_3$;
c) stark dissoziiert (solvolysiert): $SbCl_5$, ev. auch Thoriumacetylaceton;
d) gleichzeitig liegen aber Anzeichen für eine Solvatbildung vor (Abnahme des Molekulargewichts bei zunehmender Konzentration), z.B. $SbCl_3$, $SbBr_3$, die Kupfer- und Nickelverbindungen.

	M_{the}	$M_{gef.}$	c g in 100 g Solvens	Assoziation x
Säuren:				
Isovaleriansäure, C_4H_9COOH[1])	102	168—169	5,15—8,60	1,64
Bromessigsäure, $CH_2BrCOOH$[1])	139	159—213	2,26—9,25	1,14—1,53
Erukasäure, $C_{22}H_{42}O_2$[1])	338	463—460	2,21—5,73	1,4
Benzoesäure[2])	122	199—226	0,85—8,61	1,6—1,85
Salizylsäure[2])	138	211—254	0,87—5,09	1,5—1,8
Essigsäure[3])	60	bimolekular		2
Pikrinsäure[4])		monomolek.		1
Trichloressigsäure[4])		etwas assoziiert		
Piperidinpikrat[4])		einfaches Mol.-Gew.		
Piperidin mit CCl_3COOH[4])		Gibt saure Salze		
Basen:				
Dimethylanilin[5])	121	118	1,38	
n-Tripropylamin[1])	143	152—143	2,95—8,84	≟ 1
Diphenylamin[6])	169	170	3,85	

Die Säuren erweisen sich als assoziiert, meist als bimolekular; die Basen dagegen sind zu normalen (einfachen) Molekeln gelöst.

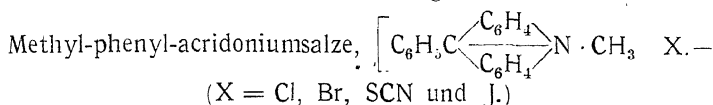
II. Binäre Salze in Chloroformlösungen.

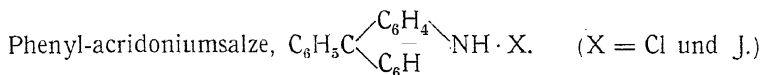
A. Polymerieerscheinungen.

A. Hantzsch und O. K. Hofmann (Berl. Ber. **44**, 1779 ff. (1911); vgl. a. **42**, 76 ff. (1909)) haben folgende Salze untersucht ($K = 39$):

[1]) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg (1915). Ebullioskop. $K = 36$.
[2]) Beckmann, Z. physik. Ch. **6**, 446 (1890). Siedekonstante = 36,6.
[3]) Dawson, Journ. Chem. Soc. **81**, 512, 521 (1902).
[4]) Bredig, Z. f. Elektroch. **24**, 296 (1918).
[5]) H. v. Halban, l. c.
[6]) W. Landsberger, Z. anorg. Ch. **17**, 432 (1898).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Mole im Liter	Assoziationsgrad
$N(C_3H_7)_4J$ ...	313	1560—1613	0,136—0,243	5
$N(C_3H_7)_4Cl$ ...	222	573—576	0,293—0,394	2—3
$HN(C_2H_5)_3Cl$ ..	137,5	202—297	0,235—0,636	1½—2
$H_2N(C_2H_5)_2Cl$.	109,5	257—534	0,214—1,172	3—5
$H_2N(CH_3)_2Cl$ ..	81,5	258—429	0,127—0,671	3—5
$H_3N(C_5H_{11})Cl$	123,5	unbestimmbar groß	0,118—0,275	∞

Methyl-phenyl-acridoniumsalze, $\left[C_6H_5C\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}N \cdot CH_3\right.$ X.— (X = Cl, Br, SCN und J.)

Chlorid (grüngelbe Lösung) ..	305,5	I. 599—817	c=0,80—1,76	2—3
		II. 327—338	p=1,2—1,7	1
Bromid (hellrote Lösung) ...	350	I. 790	2,51	2—3
		II. 423	p=1,5—2,3	1,2
Rhodanid (rote Lösung).	328	1075—1405	1,03—2,33	3—4
Jodid (tiefrote Lösung) .	397	1911—2085	2,84—9,9	5[1]

Phenyl-acridoniumsalze, $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H \diagup\end{matrix}NH \cdot X.$ (X = Cl und J.)

Chlorid (Lösung gelbbraun) ..	292	374—384	c=0,45—0,64	1—2
Jodid (Lösung hellrot)	383	555—502	1,26—1,10	1—2

Durchweg liegt also eine erhebliche Assoziation der gelösten Salzmolekeln vor.

$N(C_3H_7)_3$-Salz der Anisylfurazancarbonsäure: $M_{theor.} = 412$. $M_{gef.} = 396$ (K = 36,6.) Hantzsch und Heilbron, Berl. Ber. **43**, 77 (1910)). Die Dissoziation ist hier vorgetäuscht, da K zu klein genommen ist oder eine Solvolyse vorliegt.

Gleichzeitig hat W. E. S. Turner (J. Chem. Soc. **99**, 891 ff. (1911)) eine sehr umfangreiche Studie über die Molekulargrößen binärer Salze in Chloroform ausgeführt. Siedekonstante K = 39,0.

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentrat. c	Assoziation
Monoalkylierte Salze:				
$n\text{-}C_3H_7NH_2 \cdot HCl$ ...	95,5	443—588	0,88—1,58	4,6—6,2
$iso\text{-}C_4H_9NH_2 \cdot HCl$.	109,6	522—533	2,81—5,88	4,77—4,87
$iso\text{-}C_4H_9NH_2 \cdot HJ$ ..	201,1	990—1443	4,67—9,58	4,93—7,17
$iso\text{-}C_5H_{11}NH_2 \cdot HCl$.	123,6	739—703	2,77—5,37	5,98—5,67

[1]) Vgl. a. Tinkler, Journ. Chem. Soc. **95**, 922 (1909).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat. c	Assoziation
Dialkylierte Ammoniumsalze:				
$HN(CH_3)_2 \cdot HCl$	81,5	227—333	0,47—3,18	2,78—4,09
$HN(C_2H_5)_2 \cdot HCl$	109,5	275—369	1,87—6,29	2,51—3,37
$HN(C_3H_7)_2 \cdot HCl$	137,5	282—320	2,72—6,75	2,05—2,35
Trialkylierte Ammoniumsalze:				
$N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$	137,6	213—253	3,58—7,11	1,55—1,84
$N(C_2H_5)_3 \cdot HBr$	182,0	294—403	3,74—9,34	1,64—2,22
$N(C_2H_5)_3 \cdot HJ$	229,0	498—686	4,51—7,90	2,17—3,00
Tetraalkyl. Ammoniumsalze:				
$N(C_2H_5)_4Cl$	165,6	646—976	2,00—6,43	3,90—5,90
$N(C_2H_5)_4Br$	210,1	1410—1794	4,26—7,97	6,71—8,60
$N(C_3H_7)_4Cl$	221,7	716—517	3,78—10,43	3,23—2,56
$N(C_3H_7)_4Br$	266,1	1011—965	4,70—10,95	3,80—3,60
$N(C_3H_7)_4J$[1]	313,1	1254—1393	3,21—13,42	4,00—4,45
$N(C_5H_{11})_4J$	427,3	528—636	3,15—5,17	1,24—1,49
$N(C_3H_7)_4NO_3$	248,2	1243—1289	4,24—9,0	5,0—5,2
Sulfoniumsalze:				
$S(C_2H_5)_3Cl$	154,6	599—714	2,72—5,68	3,87—4,62
$S(C_2H_5)_3Br$	199,1	949—1359	4,02—8,50	4,77—6,83
$S(C_2H_5)_3J$	246,1	1765—2951	5,73—12,48	6,7—12,0
Chinolinsalze:				
$C_9H_7N \cdot HCl$	165,5	328—437	3,62—12,37	1,98—2,64
$C_9H_7N. HBr$	210,0	480—664	4,27—10,9	2,29—3,16
$C_9H_7N \cdot HJ$	257,0	297—414	0,78—1,35	1,44—1,61
$C_9H_7NC_2H_5 \cdot J$	285,0	456—687	0,60—1,34	1,6—2,4
Phenylierte Ammoniumsalze:				
$HN(C_6H_5)CH_3 \cdot HCl$	143,5	308—351	2,33—5,50	2,15—2,45
$HN(C_6H_5)C_2H_5 \cdot HCl$	157,5	346—343	2,40—4,49	2,20—2,25
$HN(C_6H_5)C_2H_5 \cdot HJ$	249,1	504—569	3,73—7,51	2,19—2,46
$N(C_6H_5)(C_2H_5)_2 \cdot HJ$	277,0	528—616	5,62—10,25	1,91—2,22
$N(C_6H_5)(C_2H_5)_2 \cdot HCl$	185,6	256—294	3,35—7,88	1,38—1,58
$(C_6H_5CH_2)_2NH \cdot HCl$	233,5	487—481	0,48—0,79	2,06
$(C_6H_5CH_2)_3N \cdot HCl$	323,6	392—397	2,98—4,68	1,21—1,23

	Assoziationsgrad x bei v = 4 l		Assoziationsgrad x bei v = 4 l
$N(C_4H_9)H_2 \cdot HCl$	4,54	$N(C_2H_5)_4Cl$	4,6
$N(C_2H_5)_2H \cdot HCl$	2,53	$N(C_2H_5)_4Br$	6,4
$N(C_2N_5)_3 \cdot HCl$	1,38	$N(C_3H_7)_4J$	4,2
$N(C_2H_5)_3 \cdot HBr$	1,63	$N(C_3H_7)_4NO_3$	5,0
$N(C_2H_5)_3 \cdot HJ$	> 2		

[1]) Ebenso zeigen die anderen Salze des Tetrapropylammoniums (Nitrat, Oxalat, Chlorat, Jodat, Perjodat usw.) ein hohes Mol-Gewicht (Turner und Cauwood, Chem. News **112**, 152 (1915)). Weitere Angaben vgl. Ch. Zentralbl. 1914, II, 1137.

Die an einzelnen Salzen beobachtete Abnahme oder Konstanz von *M* trotz zunehmender Konzentration weist auf Solvatbildung neben Polymerisationszunahme als Gegenwirkung.

Unabhängig von Hantzsch und Turner hat P. Walden eine größere Anzahl von Elektrolyten ebullioskopiert (Bull. Acad. Sc., St. Petersburg, 509 (1915)). Die benutzte Siedekonstante war K = 36;

Salz	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat. c g auf 100 g Solvens	Assoziation $x = \frac{M_{gef.}}{M_{theor.}}$
$N(C_2H_5)_4Cl$	165,5	1048—1020	2,59—7,39	6
„ (scharf getrocknet)	165,5	343—414	1,79—5,81	2,1—2,5
$N(C_2H_5)_4Br$	210	2353—2290	7,73—14,87	11
„ (aus $CHCl_3+C_6H_6$)	210	2335—2290	5,47—9,08	11
„ (scharf getrocknet)	210	904—828	2,33—6,49	4—5
$N(C_2H_5)_4NO_3$	192	817—902	3,31—6,99	4—5
„ (aus $CHCl_3+C_6H_6$ gefällt, scharf bei 100° getrocknet)	192	1171—1157	4,43—7,62	6
$N(C_3H_7)_4J$	313	1990—1930	3,46—7,37	6
„	313	2490—1965	5,33—10,9	6
„ (getrocknet bei 100°)	313	2270—1910	8,57—12,68	6
n-Tripropylamin	143	152—143	2,95—8,84	1
n-Propyljodid	170	209—217	1,35—13,32	1,2
$N(C_3H_7)_4NO_3$	248	931—988	4,47 —9,83	4
„ (scharf bei 100° getrocknet)	248	636—655	3,13—8,18	2,5—3
$N(C_5H_{11})_4J$ (K = 38,8)	425	756—1040	1,1—5,0 (v = 6)	2—2,5
$N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$	137,5	247—252	3,56—7,27	1,5—2
„ (scharf getrockn.)	137,5	154—185	1,67—6,29	1,1—1,35
$N(C_2H_5)_3 \cdot HNO_3$	164	230—330	1,12—5,02	1,5—2
$HN(C_2H_5)_2 \cdot HCl$	109,45	352—346	2,85—6,42	3
$HN(C_2H_5)_2 \cdot HNO_3$	136	405—711	1,04—6,16	3—6
$HN(CH_3)_2 \cdot HCl$	81,45	343—348	2,76—4,28	4
$HN(C_5H_{11})_2 \cdot HCl$	193,5	239—307	1,33—3,52	1—2
$H_2N(C_5H_{11}) \cdot HCl$	123,45	396—509	2,2—5,69	3—4
$HN(C_5H_{11})_2 \cdot HNO_3$	220	443—452	2,40—4,42	2
$C_6H_5NH(CH_3) \cdot HBr$	188	597—544	2,71—10,10	3
$C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot HBr$	202	539—495	2,32—9,49	3—2
Dimethylpyronhydrobromid	205	247—385	1,85—8,66	1—2
$(CH_3)_3CJ$	184	228—236	4,63—8,25	1—1½
Tetrapropylammoniumpikrat (K = 38,8)	414	1190—1217	2,45—7,72	
Triamylammoniumpikrat (K = 38,8)	456	638—476	1,23—5,91	1,5—1

das Solvens wurde mit Wasser gewaschen, mit wasserfreier Pottasche intensiv getrocknet und über K_2CO_3 destilliert. Als spezifische Dichte beim Siedepunkt wurde $d_{61/4} = 1{,}409$ gesetzt.

Der Polymerie der Salzmolekeln ist eine in zahlreichen Fällen, namentlich bei Anhäufung von Alkylen und Arylen im Kation auftretende Solvatbildung beigesellt.

B. Solvolytische Spaltung.

Das erste unerwartete Auftreten einer totalen Spaltung eines typischen binären Ammoniumsalzes (Totalsolvolyse) beobachtete E. Wedekind (Z. physik. Ch. **45**, 242 (1903)) an seinem optisch-aktiven Phenylbenzylallylmethylammoniumjodid, das eine abnorm hohe Siedepunktserhöhung lieferte und damit auf die Zunahme der osmotisch wirksamen Molekeln in der Lösung hinwies. Die gleiche Anomalie, wenn auch in geringerem Grade, gab auch Äthyltolylallylmethylammoniumjodid. H. v. Halban (Z. physik. Ch. **65**, 152 (1909)) fand bei einer sorgfältigen Wiederholung der Messungen an dem ersteren Salze folgende Werte (K = 36,6):

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentrat.	
$N(C_6H_5)(C_7H_7)(C_3H_5)CH_3 \cdot J$ ...	365	182—199	2,78—1,74	2,01—1,83 (v. Halban)
$N(C_2H_5)(C_6H_4CH_3)(C_3H_5)CH_3 \cdot J$	317	186—208	1,14—2,62	1,70—1,52 (Wedekind)

Anzeichen einer Zersetzung in Chloroformlösungen beobachtete auch W. E. S. Turner (J. Chem. Soc. **99**, 884, 886 (1911)) beim Ebullioskopieren von $(C_6H_5)_2NH \cdot HCl$, Dimethylpyronhydrochlorid, Triäthylsulfoniumchlorid und Diphenyljodoniumchlorid.

Weitere Beispiele brachte P. Walden bei (Bull. Acad. Sc., St. Petersburg, 509 (1915); Z. physik. Ch. **94**, 343 (1920)), indem er die Stärke der Basen bzw. Säuren variierte. Siedekonstante K = 38,8.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	v	x	i
Piperidinpikrat	314	341—349	24,8—12,8	1,09—1,11	—
Dimethylpyronpikrat ..	353	215—238	20—4,5	—	1,64—1,48
p-Toluidin-Chloracetat .	201,6	95—151	10,8—3,8	—	2,06—1,34
Anilinsalizylat	231	124—148	16—4,4	—	1,86—1,56
Salpeters. Dimethylsulfoxyd, $(CH_3)_2SO \cdot HNO_3$ (K = 36)	141	100—138	6,3—1,7	—	1,41—1,02

Daß die sogenannte „Stärke“ der Basen, gemessen durch die Ostwaldsche Dissoziationskonstante K, in einem Zusammenhange steht mit der Solvolysationsfähigkeit der Salze dieser Basen, ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Pikrate von	K in Wasser	Assoziation x in Chloroform, v = 10
Tetrapropylammonium .	$> 1 \times 10^{-2}$	3
Triamylamin	$\geq 4 \times 10^{-4}$	1,12
Piperidin..............	$1,6 \times 10^{-3}$	1,12
Dimethylpyron	2×10^{-14}	0,63 (i = 1,60)

C. Drucker (Z. f. Elektroch. **18**, 564 (1912)) hat bei 25 ^{0} mit der Siedekonstante K = 28,5 das folgende Salz gemessen:

$N(C_7H_7)_3 \cdot CH_3 \cdot Br = 382$, $M_{gef.} = 348$—345—417, Konz. 0,51—1,91, i = 1,1—0,91.

Beachten wir die niedrige Versuchstemperatur (25^0) und die große Polymerisationstendenz der Bromide von tetrasubstituierten Ammoniumbasen, so machen die am Tribenzylmethylammoniumbromid erhaltenen Molekulargewichte die Annahme einer partiellen Solvolyse wahrscheinlich.

Geringe Solvolysegrade können auch durch gleichzeitige Polymerie der undissoziierten Salzmolekeln überdeckt werden. Es kann dadurch leicht ein normales Molekulargewicht vorgetäuscht werden, namentlich wenn nur eine einzige Konzentration ebullioskopiert wurde.

Betrachtet man eingehender den Gang der Molekulargrößen mit der Änderung der Konzentration, so findet man oft die Anomalie, daß das scheinbare Molekulargewicht in dem Maße abnimmt, als die Konzentration zunimmt, oder es geht das gefundene Molekulargewicht durch ein Maximum, wenn man, von größeren Verdünnungen ausgehend, zu höheren Konzentrationen ansteigt. Derartige Anomalien lassen sich auf die Solvatbildung neben Polymerie in der Lösung zurückführen. Beispiele sind: Iso-Amylammoniumchlorid, Tetrapropylammoniumsalze, Tetraäthylammoniumsalze, Triamylammoniumpikrat u. a.

Unter allen nichtwässerigen Lösungsmitteln ist das Chloroform wohl dasjenige, in welchem die größte Zahl von binären Salzen auf ihre Molekulargrößen untersucht worden ist.

Wenn auch die Zahlenwerte für die einzelnen Salze in den drei verschiedenen Untersuchungsreihen nicht immer übereinstimmen, so sind sie von derselben Größenordnung und zeigen darin Übereinstim-

mung, daß die Molekeln der in Chloroform gelösten binären Salze zu einer weitgehenden Assoziation neigen. Man erhält derart Molekularassoziationen, die das Fünf- bis Zehnfache und noch mehr der normalen Molekulargröße repräsentieren. Diese Molekulargrößen reichen schon an diejenigen für Kolloide in wässerigen Lösungen heran; z. B.

	$M_{gef.}$	Autor
Dextrin (osmotisch gemessen)	1080	(Pfeffer)
Leim (osmotisch gemessen)	4900	(Pfeffer)
Wolframsäure (osmotisch gemessen) ..	1700	(Linebarger)
Eisenoxydhydrat (kryoskopisch)	6000	(Gladstone-Hibbert)
Tannin (kryoskopisch)	1100	(Sabanejew)
Tannin (ebullioskopisch in Aceton) ...	1500	(Walden)

Daneben stellen wir zum Vergleich einige Salze in Chloroform:

	$M_{gef.}$	Autor
Amylammoniumchlorid...............	unbestimmbar groß	(Hantzsch)
Methyl-phenylacridoniumjodid	1911—2085	(Hantzsch)
Tetrapropylammoniumjodid	1600—2000	(Hantzsch; Walden)
Tetraäthylammoniumbromid	ca. 1600—2300	(Turner; Walden)
Tetraäthylammoniumnitrat	ca. 4500	(Walden)

Man kann leicht ersehen, daß wir hier in Chloroform ähnliche Molekelriesen vor uns haben, wie sie die Kolloide in Wasser repräsentieren. Es könnte nun vermutet werden, daß wir hier tatsächlich Kolloide vor uns haben. Um hierüber eine experimentelle Auskunft zu erbringen, haben wir einige Versuche mit dem Ultramikroskop, sowie mit Fällungsmitteln ausgeführt.

Versuche mit dem Ultramikroskop.

Um nun zu prüfen, ob die Tetraalkylammoniumsalze (in Chloroformlösung) etwa wahrnehmbare Teilchen aufweisen, d. h. disperse Gebilde darstellen, wurden verdünnte Lösungen von $N(C_2H_5)_4 \cdot Br$ und $N(C_2H_5)_4 \cdot NO_3$ im Ultramikroskop von Zsigmondy-Siedentopf untersucht; parallel mit kolloidaler Goldlösung beobachtet, ließen sich in den Chloroformlösungen der genannten Ammoniumsalze keine Teilchen wahrnehmen.

Fällungsversuche.

Wenn jene Salze in Chloroformlösungen so stark polymerisiert sind, dann fragte es sich, ob wir sie nicht etwa kolloidal ausfällen können? Als Fällungsmittel wurde reines (über metallischem Natrium getrocknetes) Benzol benutzt. Eine Lösung (etwa 5%) des Tetraäthylammoniumbromids, $N(C_2H_5)_4Br$, gab bei Zimmertemperatur erst zwei Schichten, welche beim Durchschütteln sofort weiße *Kristalle* des Salzes in reichlicher Menge lieferten.

Die Chloroformlösung des Salzes, $N(C_2H_5)_4 \cdot NO_3$ (etwa 7proz.), gab bei tropfenweisem Zusatz von Benzol zuerst eine Emulsion, dann aber bei weiterem Zufügen von Benzol und gleichzeitigem Schütteln eine reichliche *Kristallausscheidung*.

Außerdem haben wir[1]) Messungen der *elektrischen Leitfähigkeit* dieser Salze in Chloroformlösungen ausgeführt und den gleichen Verlauf und nahezu dieselben absoluten Werte der molaren Leitfähigkeit sowohl für die wenig, wie für die höchstpolymerisierten Salze erhalten.

Wir haben also keinen ersichtlichen Grund, diese Salzlösungen als kolloide Lösungen anzusehen. Gerade das Leitvermögen zeigt, daß wir hier mit gewöhnlichen Salzlösungen zu tun haben.

Diese hochgradige Komplexität der gelösten Molekeln in Chloroform müssen wir daher als eine den untersuchten Salzen zukommende spezifische Eigenschaft anerkennen. Es fragt sich dann weiter, wie äußert sich die *chemische Konstitution* der Salze auf den *Grad* der Assoziation oder Komplexität?

Beim Zusammenfassen der Messungsergebnisse von *Hantzsch*, *Turner* und *Walden* können wir folgende allgemeineren Beziehungen finden:

I. Einfluß der Natur der *Anionen*:

bei den tetra-, tri- und dialkylierten Ammoniumsalzen steigt die Assoziation der Molekeln in der Reihenfolge

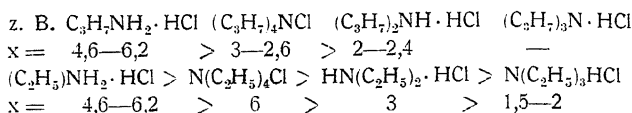
Chlorid $<$ Bromid $<$ Rhodanid $<$ Jodid $<$ Nitrat.

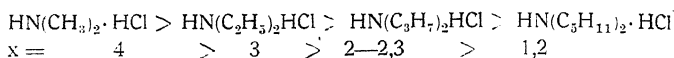
II. Einfluß der Konstitution der *Kationen*:

a) bei ein und demselben Anion verändert sich die Assoziation der Salzmolekeln nicht in direkter Abhängigkeit *von* der *Anzahl der eingeführten Alkylreste*, sondern in folgender Reihenfolge:

[1]) P. *Walden*, Bull. de l'Acad. Imp. d. Sc., St. Petersburg, **1913**, 922.

Mono- > Tetra- > Di- > Trialkylammoniumsalz

z. B. $C_3H_7NH_2 \cdot HCl$ $(C_3H_7)_4NCl$ $(C_3H_7)_2NH \cdot HCl$ $(C_3H_7)_3N \cdot HCl$
x = 4,6—6,2 > 3—2,6 > 2—2,4 —
$(C_2H_5)NH_2 \cdot HCl$ > $N(C_2H_5)_4Cl$ > $HN(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ > $N(C_2H_5)_3HCl$
x = 4,6—6,2 > 6 > 3 > 1,5—2

b) bei gleicher Alkylzahl und demselben Anion vermindert sich der Assoziationsgrad x der Salzmolekeln mit zunehmender Komplexität des Alkylrestes, z. B.

$HN(CH_3)_2 \cdot HCl$ > $HN(C_2H_5)_2HCl$ > $HN(C_3H_7)_2HCl$ > $HN(C_5H_{11})_2 \cdot HCl$
x = 4 > 3 > 2—2,3 > 1,2

Wir können also den Grad der Assoziation nach unserem Belieben direkt synthesieren, indem wir die Natur des Anions und die Komplexheit und Anzahl der Alkylreste variieren.

2. Tetrachlormethan, CCl_4.

In der Ebullioskopie. Siedepunkt 78,5°. Die molekulare Siedepunktserhöhung wurde von E. Beckmann und Stock (Z. physik. Ch. **18**, 107 (1895)) zu K = 48, von E. Beckmann (ib. **58**, 556 (1907)) zu K = 48,8 angegeben. Der theoretische Wert ist erheblich größer: $K = \frac{0,02\ T^2}{\lambda} = \frac{0,02\ (273 + 78,5)^2}{46,4} = 52,8$. Dieser Wert wurde von P. Walden (Bull. Acad. Sc., St. Petersburg, **1915**, 235) durch Benzoesäuremethyl- und -äthylester, sowie p-Toluidin kontrolliert und bestätigt. Nach Troutons Formel ergibt sich $K = 0,00096 \times M \cdot T = 0,00096 \times 153,8 \times 370 = 51,7$, nach Walden aus der spezifischen Kohäsion: $K = \frac{00043\ T^2}{a^2} = 53,3$.

Spezifisches Gewicht beim Siedepunkt = 1,480 (Schiff). Dielektrizitätskonstante ε_{17} = 2,18—2,25 (Drude, Turner). Auf Grund der äußerst geringen Dielektrizitätskonstante muß Tetrachlormethan als ein sehr schlechtes Ionisierungsmittel — etwa ähnlich Benzol — angesprochen werden (Konstanten nach J. Timmermans: $d_{0/4}$ = 1,63255. Siedepunkt 76,75° bei 760 mm). (Siehe Tabelle S. 201.)

Diese wenigen Beispiele erlauben nicht, irgendwelche Schlüsse über das Verhalten der Elektrolyte in Tetrachlorkohlenstoff zu machen: keine der ebullioskopisch gemessenen Verbindungen entspricht dem gewöhnlichen Salztypus, dessen wässerige oder alkoholische Lösungen bereits erforscht sind.

Wenn wir das auffallend geringe Lösungsvermögen des Tetrachlorkohlenstoffs binären Salzen gegenüber beachten und uns ver-

Ebullioskopisch	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentration	$\frac{M_{gef.}}{M_{ber.}}$
$POCl_3$[1]	153,5	326—362	1,2—3,95	2,12—2,36
$POBr_3$[1]	287	287—310	1,7—5,1	1,0—1,08
$PSCl_3$[1]	169,5	209—209	1,2—2,5	1,23
S_2Cl_2[1]	135	172—172	2,0—5,9	1,27
CrO_2Cl_2[1]	155,5	241—234	1,1—4,5	1,55—1,50
PCl_5[1] (vgl. auch JCl u. JCl_3)	208,5	219—223	0,9—6,4	1,05—1,06
$MoCl_5$.[2]	273,5	280—300		1
PBr_5[3] ist zu 90% zerfallen	in PBr_3	und Br_2		
$SbCl_3$[4]	—	225—268,8	0,647—2,77	
J_2[5]	254	233—241	1,04—6,00	
Didymacetonylaceton, $(DiAc_3)_2$[6]	878	690—864		

gegenwärtigen, daß seine Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 2,2$ ist, also seine dissoziierende Kraft den untersten Grenzwert für flüssige Solventien erreicht, so läßt sich a priori sagen, daß die stark assoziierten Molekeln binärer Salze in diesem Solvens sowohl schwer löslich, als auch hochpolymer sein dürften.

Um diese Annahmen zu prüfen, sind von P. Walden (l. c.) ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt worden. Aus diesen Resultaten seien nachstehende Beispiele mitgeteilt ($K = 52,8$):

Binäre Salze in Tetrachlorkohlenstoff.

$N(C_5H_{11})_4J$. $M = 425$. Aus C_6H_6 umkristallisiert. Schmelzpunkt 144°. Im Vakuum bei 100° getrocknet. Farblose Blättchen.

c	v	Beobachtete Siedetemperat.	Δt
0	∞	2,526°	—
1,07	27	2,465°	—0,061°
2,92	9,9	2,463°	—0,063°
5,46	5,3	2,499°	—0,027°
8,03	3,6	2,538°	+0,010°

Heiße Lösung gelb gefärbt, nach dem Abkühlen braun.

[1]) Oddo und Serra, Gazz. chim. **29**, II, 318, 330, 343 (1899); Oddo, Gazz. chim. **32**, II, 97, 107, 132 (1902); vgl. auch ib. **32**, II, 369, 494 (1902).

[2]) Vandenberghe, Z. anorg. Ch.

[3]) Kastle und Beatty, Amer. Chem. Journ. **21**, 397 (1899).

[4]) Moles, Z. physik. Ch. **90**, 85 (1915). K = 47.

[5]) Beckmann, Z. physik. Ch. **17**, 115 (1906). Siedekonstante K = 48.

[6]) W. Biltz, Lieb. Ann. **331**, 342 (1904). K = 48.

Es tritt hier anfangs eine kleine Temperaturerniedrigung ein, welche anhält bis zu ca. 7%. (Scheinb. M = 42000!)

Dasselbe Salz, $N(C_5H_{11})_4J$, aus CH_3COOCH_3 kristallisiert. Gut getrocknet. Schmelzpunkt 128°.

c	v	Beobachtete Siedetemperat.	Δ t
0	∞	3,625°	—
1,52	19	3,545°	—0,080°
3,18	9,1	3,530°	—0,095°
2,74	6,1	3,559°	—0,066°
6,45	4,4	3,580°	— 0,045
8,00	3,6	3,628°	+0,003°

Das kristallinische Salz verhält sich also in Chlorkohlenstoff wie ein typisches Kolloid.

Triamylammoniumpikrat, $N(C_5H_{11})_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.
M = 456.

c	v	$M_{gef.}$	Assoziation	
1,17	26,5	969	2,1	
2,52	12,3	1211	2,7	3—4
3,65	8,5	1346	3,0	
4,81	6,5	1428	3,1	
6,10	5,1	1534	3,4	

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat.	Assoziation x
p-Toluidin-Chloracetat, $CH_2ClCOOH \cdot H_2NC_6H_4CH_3$	201,6	191—240	0,65—2,71	0,95—1,19
Säuren:				
Bromessigsäure, $CH_2BrCOOH$	139	261—368	1,567—10,38	2—3
Isovaleriansäure, C_4H_9COOH	102	203—212	1,789—6,32	2
Ebullioskopisch:				
Palmitinsäure *)..........	256	396—401	0,8—1,3	1,56
Laurinsäure *)	200	336—337	1,38—1,72	1,69
Kryoskopisch:				
Laurinsäure *)	200	342	0,115—0,199	1,71
Palmitinsäure *).........	256	450 (?)	—	1,76

*) P. Waentig und G. Peschek, Z. physik. Ch. **93**, 545 (1919).

An den Laurinsäurelösungen erkennt man, daß die Polymerie von der Temperatur nahezu unabhängig zu sein scheint, da im Temperaturintervall —24° bis +76° der Polymeriegrad x = 1,69—1,71 ist.

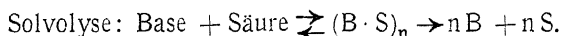
Während also das tetraalkylierte Salz $N(C_5H_{11})_4J$ ebullioskopisch sich wie ein Kolloid oder ein Stoff mit sehr großem Molekulargewicht verhält, erweist sich das Triamylammoniumpikrat tetramolar gelöst, das monochloressigsaure Salz des p-Toluidins scheinbar sogar als monomolar. Die organischen Säuren sind ebenfalls polymer gelöst, und zwar bei etwa v = 5 l bimolar.

Solvolyse in Tetrachlorkohlenstoff.

Eine andere Wirkungsart des Lösungsmittels betätigt sich bei den folgenden Salzen, die je aus einer schwachen Base und Säure bestehen (vgl. a. P. Walden, Z. physik. Ch. **94**, 339 (1920)).

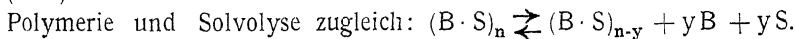
	M_{the}	$M_{gef.}$		$i = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$
Dimethylpyronpikrat, $C_5H_2O_2(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	353	202—251,7	105—27	1,74—1,40
p-Toluidinsalizylat	245	179—207	20—6	1,37—1,18
Anilinsalizylat	231	172—220	52—2,7	1,34—1,05

Hier tritt uns eine scheinbare weitgehende Dissoziation der Salze entgegen. Da die Lösungen aber eine kaum meßbare elektrische Leitfähigkeit zeigen, so entfällt die Annahme einer Ionenspaltung, und als naheliegende Erklärung bietet sich eine solvolytische Spaltung der Salze dar, z. B.

$$\text{Solvolyse: Base} + \text{Säure} \rightleftarrows (B \cdot S)_n \rightarrow nB + nS.$$

Das andere Extrem war durch die typischen Salze (aus starker Base und starker Säure) dargestellt:

$$\text{Polymerie: } (MX)_n \rightleftarrows (MX)_{n-x} + (MX)_x.$$

Eine Zwischenstellung nahm dann p-Toluidin-Chloracetat (s. o.) ein:

Polymerie und Solvolyse zugleich: $(B \cdot S)_n \rightleftarrows (B \cdot S)_{n-y} + yB + yS.$

Tetrachlorkohlenstoff repräsentiert also als Lösungsmittel für Elektrolyte den Typus der schwächsten Solventien, wenn wir unter letzteren solche Medien verstehen, welche 1. ein sehr geringes Lösungsvermögen für binäre Salze, 2. eine sehr geringe ionisierende Kraft für dieselben, 3. eine sehr geringe depolymerisierende Kraft für die assoziierten Molekeln der starken Elektrolyte (Salze und Säuren), jedoch 4. eine sehr große solvolytische Kraft den Salzen schwacher Säuren und Basen gegenüber besitzen. Physikalisch werden sie gekennzeichnet durch eine sehr geringe Dielektrizitätskonstante $\varepsilon \geq 2$.

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4. Kryoskopisch.

Sorgfältig über P_2O_5 getrocknet und fraktioniert. Schmelzpunkt —22,6 bis —22,9°. Konstante auf 100 g Solvens (mit Äther, Kampfer, Toluol und Benzil) K = **298** (Beckmann, Z. anorg. Ch. **67**, 17 (1910); P. Waentig, Z. physik. Ch. **68**, 547 (1910)).

Chromylchlorid, CrO_2Cl_2. $M_{theor.} = 155$. $M_{gef.} = 273{,}3—222{,}4$, c = 0,203—1,038 (E. Moles und Gòmez, Z. physik. Ch. **80**, 526 (1912)).

3. Methylenchlorid, CH_2Cl_2.

M = 84,9. Siedepunkt 41,6°. Als ebullioskopisches Solvens von P. Walden (Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 1485; **1915**, s. a. Z. physik. Ch. **94**, 344 (1920), eingeführt. Molekulare Siedepunktserhöhung: empirisch K = 26, nach Trouton: $K = 0{,}00096 \times M \cdot T = 25{,}6$, nach van't Hoff: $K = \frac{0{,}02\,(273 + 41{,}6)^2}{75{,}3} = 26{,}3$. Als Mittelwert

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat.	Assoziation x
Basen:				
p-Toluidin........	107	107	0,5—2,2	
Dimethylpyron	124	131—125	1,8—3,45	∾1
Säuren:				
Pikrinsäure ...	229	254—276	1,31—5,48	1,1—1,2
Bromessigsäure	139	233—286	3,07—13,66	1,68—2,06
Salizylsäure ...	138	162—219	1,13—2,44	1,17—1,59

Typische Salze. Di- und trialkylierte Ammoniumsalze.

	M_{the}	$M_{gef.}$	Verdünn. v	Assoziation x
$N(C_2H_5)_2H \cdot HCl$.............	109,5	261—312	7,0—1,3	2,38—2,85
$N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$..............	137,5	147—173	10—1,8	1,07—1,26
$N(C_2H_5)_2H \cdot HBr$............	154	433—579	9,7—2,1	2,8—3,76
$N(C_2H_5)_3 \cdot HBr$.............	182	254—240	8,9—3,4	1,39—1,31
$N(C_2H_5)_2H \cdot HNO_3$(hygroskop.)	136	510—696	6—1,5	3,8—5,1
$N(C_2H_5)_3 \cdot HNO_3$............	164	236—273	5,6—1,6	1,44—1,67
$N(C_5H_{11})_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ ...	456	481—499	15,7—3,9	1,05—1,1

Tetraalkylierte Ammoniumsalze.

$N(C_2H_5)_4Cl$.....	165,5	325—389	10,5—1,8	1,96—2,35
$N(C_2H_5)_4Br$....	210	481—514	5,9—2,8	2—2,5
$N(C_2H_5)_4NO_3$..	192	555-614-582	5,4—3—1,7	2—3—2
$N(C_3H_7)_4J$.....	313	797—578	7,9—1,8	2,5—2
$N(C_3H_7)_4NO_3$...	248	323—373	15,5—4,6	1,3—1,5
$N(C_3H_7)_3 \cdot C_2H_5J$	299	607—547	9,5—3,4	2—<2
$N(C_5H_{11})_4J$....	425	967—647	17,6—3	2,3—1,5

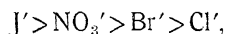
wurde $K = 26{,}0$ angenommen. Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 8{,}3$ (Walden). Dichte beim Siedepunkt $d_{41,6} = 1{,}3010$ (Thorpe).

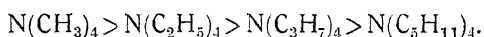
Sämtliche Halogenide und Nitrate sind polymer. Der Einfluß der Natur und Zahl der Alkylreste im Kation, sowie der Natur des Anions wird aus folgenden Zusammenstellungen ersichtlich:

	Anionen	Kationen: $HN(C_2H_5)_2 \cdot H^{\cdot}$ x	$N(C_2H_5)_3H^{\cdot}$ x	$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$ x
v = 5.	Cl′	2,45	1,2	2,15
	Br′	3,2	1,35	2,3
	NO_3	4,0	1,5	2,9

v = 5.	$X = NO_3'$	J′
$N(C_2H_5)_4X$	x = 3,9	>4
$N(C_3H_7)_4X$	1,48	2,1
$N(C_5H_{11})_4X$	—	1,75

Bei gleichem Kation steigt die Polymerie von

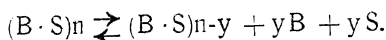
$$J' > NO_3' > Br' > Cl',$$

bei gleichem Anion dagegen von

$$N(CH_3)_4 > N(C_2H_5)_4 > N(C_3H_7)_4 > N(C_5H_{11})_4.$$

Gleichzeitig tritt noch Solvatbildung hinzu, wodurch eine scheinbare Abnahme des Polymeriegrades mit zunehmender Konzentration sich bemerkbar macht. Schließlich muß noch hervorgehoben werden, daß auch Ionenspaltung in Frage kommt, da die Salzlösungen (namentlich die tetraalkylierten Salze) eine meßbare Leitfähigkeit besitzen (P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg, 925 (1913)).

Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen in Methylenchlorid wird noch vermehrt durch die solvolytische Spaltung der Salze schwacher Basen und schwacher Säuren (P. Walden, l. c.).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Verdünn. v	Dissoziation i
p-Toluidinsalizylat	245	146—176	20—4,9	1,68—1,39
p-Toluidin-Chloracetat	201,6	127—251	25,8—3,2	1,59 bis x= 1,25!
Dimethylpyronpikrat	353	212—261	21,2—5,5	1,67—1,35

Diese Salze unterliegen (da sie eine kaum merkbare Leitfähigkeit zeigen) einer Solvolyse:

$$(B \cdot S)n \rightleftarrows (B \cdot S)n\text{-}y + yB + yS.$$

4. Methylenjodid, CH_2J_2.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{19} = 5{,}5$ (Turner). Schmelzpunkt $+4^0$. Methylenjodid ist für echte Salze ein schlechtes Lösungsmittel und wegen seiner geringen Dielektrizitätskonstante wird es auch ein schlechtes Ionisierungsmittel sein.

F. Garelli und V. Bassani (vgl. Z. physik. Ch. **38**, 503 (1901)) haben die molekulare Gefrierpunktserniedrigung K = 140 gefunden. Mit derselben wurden folgende Molekulargewichte ermittelt: Schwefel = 256 = S_8, Zinnjodid = 602 ∼ SnJ_4, Arsenjodid = 432 ∼ AsJ_3 und Quecksilberjodid = 443 ∼ HgJ_2.

E. Beckmann (Z. physik. Ch. **46**, 853 (1903)) ermittelte mit Kampfer und Benzoylmenthol für die bei $+4^0$ schmelzende α-Modifikation des Methylenjodids die Gefrierpunktskonstante K = 137, während die bei $+4{,}47^0$ schmelzende β-Modifikation K = 144 ergab. Es wurde gefunden:

Schwefel: $M_{theor.} = S_8 = 256$, $M_{gef.} = 246—256$; Selen:, $Se_8 = 633$, $M_{gef.} = 778—791$; Phospor, $P_4 = 123$, $M_{gef.} = 107—124$; Jod, $J_2 = 254$, $M_{gef.} = 246—251$.

Eine Wiederholung der Versuche mit K = 137 lieferte E. Beck mann und O. Faust (Z. anorg. Ch. **84**, 111 (1914) folgende Werte-Rotes, gefälltes Selen, $M_{gef.} = 658—719 = Se_{8,3}—Se_{9,1}$, dazu Jod: um eine etwaige Umsetzung zu finden: $J_2 = 254$, $M_{gef.} = 264$, also, ist keine Bindung eingetreten. (Gleichzeitige Messungen der spezifischen Leitfähigkeit an festen Jod-Selenlegierungen zeigten ebenfalls das Verhalten eines Gemisches aus Jod und Selen.)

5. Äthylchlorid. C_2H_5Cl.

Siedepunkt $+ 12{,}5^0$, Siedekonstante $K_{exper.} = 19{,}5$ (E. Beckmann, Z. anorg. Ch. **55**, 380 (1907)). $K = \frac{0{,}02\, T^2}{\lambda} = 18{,}1$, aus der Troutonschen Regel $K = 17{,}7^0$.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration
Jod, J_2	254	262—241	0,99—3,96
S_2Cl_2	134,9	130—134	1,98—6,31
SCl_2	103	135—128	0,67—1,90

Leider ist in diesem schlecht ionisierenden Medium kein Salz untersucht worden; wir haben hier Polymerie und Solvatbildung zu erwarten.

6. Äthylbromid, C_2H_5Br.

Siedepunkt 37,7°. Die molekulare Siedepunktserhöhung beträgt $K = 25{,}3$ (E. Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Z. phys. Ch. **18**, 473 (1895). Aus der Verdampfungswärme $\lambda = 61$ im Mittel folgt $K = \frac{0{,}02\,(273 + 37{,}7)}{61} = 31{,}6$. Nach der Troutonschen Regel ist $K = 0{,}00096 \times M \cdot T = 32{,}6$, nach Walden ist $K = \frac{0{,}0043\,T^2}{a^2} \cdot \log T = 33{,}0$. — Die Dielektrizitätskonstante beträgt $\varepsilon_{20} = 9{,}5$ (Walden). Infolgedessen wird die disgregierende Kraft gering sein, — binäre Salze werden in polymerer Form auftreten; gleichzeitig werden Solvatations- und Solvolysevorgänge sich bemerkbar machen.

Konowaloff und Plotnikow (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 1021 (1899)) ebullioskopierten folgende Stoffe:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat.	Assoziation x
$AlBr_3$	267	286,3	12,8	1,07
$(AlBr_3 \cdot C_2H_5Br)_2 \cdot CS_2$	828	940—1778	6,7—25,5	1,13—2,14

7. Äthylenchlorid, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, als ebullioskopisches Solvens.

Äthylenchlorid (über kalzinierter Pottasche getrocknet) wurde von P. Walden benutzt, um die Molekulargrößen einiger binärer Salze zu ermitteln. Siedekonstante $K = 31{,}2$ (Beckmann). Dichte beim Siedepunkt $d_{83} = 1{,}158$. $K_{ber.} = \frac{0{,}001115\,T^2}{a^2} = \frac{0{,}0001115 \cdot (456{,}3)^2}{4{,}198} = 33{,}7$ (Walden). Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} \sim 10{,}5$.

	M_{the}	$M_{gef.}$	c in 100 g Solvens	Assoziation x
$N(C_2H_5)_4Br$..........	210	245—278	0,698—1,16 (v = 26—16)	1,17—1,32
$N(C_3H_7)_4J$ (die Lösung wird braungelb) ...	313	341—410	1,14—2,92 (v = 24—9	1,1—2,3
Isovaleriansäure, . C_4H_9COOH	102	180—189	4,99—9,01	1,8—1,9
CBr_3COOH	139	192—234	4,98—17,9	1,4—1,7
Benzoesäure[1])	122	190—206	2,47—8,93	1,5—1,7

[1]) Beckmann, Z. physik. Ch. **18**, 481 (1895).

Äthylenchlorid ist, im Vergleich mit CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, schon ein stark disgregierendes Solvens, da es z. B. die Molekeln des binären Salzes $N(C_3H_7)_4J$ von $x = 4$—6 in Chloroform, $x = 2$ in Methylenchlorid, auf $x = 1{,}1$—1,3 hier gespalten hat. Äthylenchlorid ist zugleich ein Ionisierungsmittel für diese Salze (P. Walden, Z. physik. Ch. **78**, 276 (1911) und Bull. Acad. Imp. Sc., St. Petersburg, 931, **1913**)).

8. Äthylenbromid, $CH_2Br \cdot CH_2Br$.

Mit einem bei 7,92° schmelzenden Präparat hatte F. M. Raoult (Ann. chim. phys. (6) **2**, 80 (1884)) die Gefrierpunktskonstante $K = 118$ ermittelt und $AsCl_3$ sowie den Alkohol und die Essigsäure untersucht, — ersteres erwies sich als monomolekular, Alkohol und Säure dagegen als bimolekular.

Äthylenbromid ist aber hygroskopisch, daher ist das Durchleiten eines Stromes trockener Luft durch den Apparat während der Bestimmungen erforderlich (Chr. Winther, Z. physik. Ch. **60**, 583 (1907)). Der Schmelzpunkt des mit $CaCl_2$ getrockneten und fraktioniert destillierten Produktes (Siedepunkt 131,1° bei 760 mm) wird beim Durchleiten getrockneter Luft von 9,845° auf 9,963° (bzw. 9,975°) erhöht. Die kryoskopische Konstante von Raoult (118) muß erhöht werden, da E. Moles (Z. physik. Ch. **80**, 535 (1912)) mit dem trockenen Äthylendibromid (für Kampfer, Benzil und Bromoform) die Konstante $K =$ 124,9 fand; theoretisch ist $K = \frac{0{,}02 \cdot 283^2}{13{,}0} = 123$.

E. Biron (Z. physik. Ch. **81**, 590 (1913)) fand einen noch höheren Schmelzpunkt = 10,012°, er weist noch auf die Lichtempfindlichkeit des Äthylenbromids hin, — die Dichte ist $d_{20/4} = 2{,}1804$.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration
Platoxanthogenat, $Pt(SCSOC_2H_5)_2$[1]	437,1	410—442	1—2,5
Thoriumacetyaceton, $Th(Ac)_4$[2]) ...	628	761	1
Trixanthogenamidcuprochlorid, $Cu(CSNH_2OC_2H_5)_3Cl$[3]).........	414	182—423	0,38—3,6

Hantzsch und Denstorff (Lieb. Ann. **349**, 32 (1906)) untersuchten mit der Konstante $K = 118$ Dimethylpyron (teilweise polymerisiert) bzw. Jod, J_2 ($M = 254$), sowie beide zusammen, und kon-

[1]) L. Ramberg, Z. anorg. Ch. **50**, 440 (1906).
[2]) W. Biltz, Lieb. Ann. **331**, 339 (1904).
[3]) A. Rosenheim und W. Stadler, Z. anorg. Ch. **49**, 10 (1906). Ebullioskopisch. Siedekonstante = 64,50.

statierten die Anlagerung des Jods zu einem Dimethylpyronjodid. E. Beckmann und A. Stock (Z. physik. Ch. **17**, 109 (1895)) hatten vorher mit der Konstante K = 120 in der rotgefärbten Jodlösung folgende Molekulargewichte gefunden: $J_2 = 254$, p = 0,329—2,26; $M_{gef.}$ = 225—257.

Bruni und Amadori (Trans. Faraday Soc. V, 1910, p. 111) zeigten durch genaue kryoskopische Messungen, daß in Äthylenbromid H_2O in kleinen Konzentrationen (c = 0,014—0,029) die Molekulargröße M = 21—23 hat.

C_2H_5OH (M = 46)	hat	M = 49—134	bei	c = 0,29—3,63,
C_6H_5OH (M = 94)	„	M = 96—136	„	c = 0,25—4,18,
CH_3COOH (M = 60)	„	M = 100—149	„	c = 0,173—4,92,
CrO_2Cl_2[1]) (M = 155)	„	M = 399—178	„	c = 0,37—3,93%.

Wir erkennen hieraus, daß Äthylenbromid für diese hydroxyl- und carboxylhaltigen Körper ein ähnlich schwach disgregierendes Medium ist, wie z. B. Chloroform u. ä.

Ebullioskopisch (K = 63,2) ist dieses Solvens von E. Beckmann (Z. physik. Ch. **6**, 462 (1890); s. a. das. **18**, 481 (1895)) für einige organische Stoffe geprüft worden.

9. Bromoform, $CHBr_3$.

Ähnlich dem Chloroform sollte auch das Bromoform ein schwach dissoziierendes Lösungsmittel sein. Seine Dielektrizitätskonstante beträgt: ε = 4,43 (Drude), 4,51 (Turner), 4,42 (Dobroserdow). Dichte $d_{7/4}$ = 2,9153 (Turner).

In seinem Lösungsvermögen für Salze steht das Bromoform dem

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat. c	Assoziation x
Jod, J_2[2])	254	271—281	0,78—1,325	1,07—1,1
Essigsäure, CH_3COOH	60	116—175	0,224—7,49	1,93—2,9
Anilin, Dimethylanilin, Chinolin	—	nahezu norm.	—	1
Pyridin[3])	79	221—88	0,535—4,31	2,8—1,1
ClJ, flüssig[4])	162,5	166—167	0,083—0,131	ca. 1
ClJ, fest[4])	162,5	173—182	0,254—0,378	ca. 1

[1]) Moles und Gómez, Z. physik. Ch. **80**, 525 (1912).
[2]) Beckmann und Stock, Z. physik. Ch. **17**, 109 (1895). K = 133.
[3]) Ampola und Manuelli, Gazz. chim. **25**, II, 91 (1895). K = 144,4.
[4]) P. Walden, Z. anorg. Ch. **68**, 313 (1910). K = 144.

Chloroform nach. Schmelzpunkt 8°, die molekulare Gefrierpunktskonstante K = 144 (Ampola und Manuelli, l. c.)[1]).

Anschließend wollen wir einige an sich hochmolekulare Verbindungen (K = 144) tabellieren:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat. c	Assoziation x
Anhydrid der Tribenzoylgallussäure	946	925—982	0,8—2,5	1
Tetra-(tribenzoylgalloyl-)tribromphenol-glukosid	2349	1951—2063	0,514—1,71	ca. 1
Hexa-(tribenzoylgalloyl-)mannit	2967	2806—2721	0,92—2,5	ca. 1
Hepta-(tribenzoylgalloyl-)p-jod-phenyl-maltosazon $C_{220}H_{142}O_{58}N_4J_2$	4021	3737—3493	1,30—4,57	ca. 1

E. Fischer und Freudenberg, Berl. Ber. **46**, 1116 (1913).

Hier liegen abnorm große Molekeln vor, welche nach der kryoskopischen Methode als normale Molekeln erkenntlich sind.

Salze	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Assoziationsgrad x =
$(C_3H_7)(C_7H_7)N(CH_3)(C_6H_5)Br$	320	673	
$(C_3H_5)(C_7H_7)N(CH_3)(C_6H_5)Br$	318	735	
$(C_3H_7)(C_7H_7)N(CH_3)(C_6H_5)J$	366,8	750,3	
$(C_4H_9)(C_7H_7)N(CH_3)(C_6H_5)J$	380,8	703	
$C_3H_5(CH_3)N(C_7H_7)(C_6H_5)\cdot O\cdot O_2SC_{10}H_{14}O$	471	919	

E. Wedekind u. Paschke, Berl. Ber. **45**, 1449 (1912); s. a. **44**, 3073 (1911). K = 144.

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentrat.	Assoziationsgrad x =
Tribenzylmethylammoniumbromid, $N(C_7H_7)_3CH_3Br$	382	420—497	0,26—0,85	1,10—1,30

Drucker, Z. f. Elektroch. **18**, 564 (1912). Gefrierkonst. = 132.

[1]) Es wäre zu prüfen, ob die Unterschiede in den Werten der Gefrierkonstante sowie gewisse Anomalien in den gefundenen Molekulargewichten nicht durch Feuchtigkeitsspuren, Lichtwirkung u. ä. bedingt sind, ähnlich wie dies z. B. beim Äthylenbromid der Fall ist.

Die ausführlichste Untersuchung über die Molekulargrößen der Salze in Bromoformlösungen hat W. E. St. Turner (J. Chem. Soc. **101**, 1923 (1912)) geliefert (Gefrierkonstante K = 144).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat. c (auf 100 g Solvens)	Assoziationsfaktor x
iso-$(C_4H_9)NH_2 \cdot HCl$	109,6	435—466	0,31—1,45	3,97—4,25
$(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$....	109,6	300—463	0,233—3,52	2,74—4,22
$(C_2H_5)_3N \cdot HCl$	137,6	194—381	0,328—3,59	1,41—2,77
$(C_2H_5)_3N \cdot HBr$	182,0	328—681	0,659—3,17	1,75—3,74
$N(C_2H_5)_3 \cdot HJ$	229,0	428	0,353	1,83
$(C_3H_7)_2NH \cdot HCl$ ...	137,6	354—382	0,673—3,33	2,57—2,78
$(C_5H_{11})_4NJ$	427,3	667—1463	0,431—4,01	1,56—3,42
			1,47 (v = 10)	3
$(C_6H_5)(CH_3)NH \cdot HCl$	143,5	366—366	1,18—4,44	2,45
$(C_6H_5)(C_2H_5)_2N \cdot HCl$	185,6	237—443	0,393—3,9	1,28—2,39
$(C_6H_5)(C_2H_5)_2N \cdot HJ$	277,0	487—932	0,7—3,1	1,76—3,36
$(C_6H_5CH_2)_3N \cdot HCl$	323,7	373—404	0,51—1,66	1,15—1,25
Dimethylpyronhydrochlorid	160,5	305-357-421	0,26—1,2	1,90—2,62

Beim Salz $(C_6H_5)(CH_3)NH \cdot HCl$ ist Solvatbildung wahrnehmbar. Im Vergleich mit Chloroform (Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 4{,}95$) sind die Molekulargrößen der betreffenden Salze in Bromoform (Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 4{,}4$) höher, und Turner hält es für höchst wahrscheinlich, daß die geringere Dielektrizitätskonstante des Bromoforms die Hauptursache für dieses Ansteigen der Assoziation von Salzmolekeln ist.

Der Einfluß 1. der Konstitution des gelösten Salzes und 2. der Konzentration ist für die Bromoformlösungen ähnlich demjenigen der Chloroformlösungen. Bei gleichen Verdünnungen ($v \sim 4$) ist der Assoziationsgrad x folgender Art:

$N(C_4H_9)H_3Cl$	4,28
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	3,03
$N(C_2H_5)_3HCl$	2,28
$N(C_2H_5)_3HBr$	2,64
$N(C_6H_5)(C_2H_5)H_2Cl$	1,33

Turner und Pollard, Journ. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914).

Über die Bildung von Wasserstoffpersulfiden H_2S_x (wenn x = 1—9 ist) in Bromoform haben G. Bruni und A. Borgo (Atti R. Accad. d.

Linc., Roma (5) **16**, II, 745) und E. Paternò (ib. **17**, II, 627 (1908)) kryoskopische Studien, die sich teilweise widersprechen, veröffentlicht.

W. E. S. Turner und English (J. Chem. Soc. **105**, 1786 (1914)) haben in Bromoformlösung kryoskopisch auch die interessante Frage untersucht, ob die gleichzeitige Anwesenheit von zwei Arten assoziierter Molekeln wechselseitig disgregrierend oder depolymerisierend wirkt. Dazu wurden Triäthylammoniumchlorid und Triäthylammoniumbromid in Mischung gemessen.

	c g auf 100 g $CHBr_3$	$\Delta_{beob.}$	$\Delta_{ber.} - \Delta_{beob.}$
I. $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$.	1,692	0,775°	
$N(C_2H_5)_3 \cdot HBr$	0,2601	0,812°	0,118°
	0,6368	0,836°	0,224°
	1,652	0,958°	0,312°
II. $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$.	1,728	0,786°	—
$N(C_2H_5)_3 \cdot HBr$	2,561	1,163°	0,275°
	3,469	1,365°	0,224°
	5,044	1,818°	0,010°

Im Falle einer Depolymerisation sollte die beobachtete Gefrierpunktsdepression $\Delta_{beob.}$ größer sein als die additiv berechnete $\Delta_{ber.}$; anstatt dessen tritt das Umgekehrte ein, es ist $\Delta_{beob.} < \Delta_{ber.}$ Die Anzahl der osmotisch wirksamen Molekeln wird also vermindert, d. h. es tritt entweder eine Autokomplexbildung oder Assoziationserhöhung der Einzelmolekeln ein, oder die Komplexbildung betrifft die heterogenen Salzmolekeln, indem Bromid und Chlorid sich aneinanderlagern.

10. Benzol, C_6H_6.

Benzol mit seiner geringen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{19} = 2,26$ (Drude) ist für typische Salze ein schlechtes Lösungs- und Ionisierungsmittel. Bei seinen kryoskopischen Messungen verwandte F. M. Raoult ein Präparat vom Schmelzpunkt 4,96°, das im Mittel die Gefrierpunktskonstante = 49—50 ergab. Paternò (Gazz. chim. **19**, 640 (1899)) fand die höhere Konstante K = 51,2 (Schmelzpunkt = 5,5°). Aus der Schmelzwärme w = 30,7—30,4 errechnet sich K = 50,15—50,7. Rothmund und Drucker nehmen K = 51,3 an (Z. physik. Ch. **46**, 837 (1903)).

Für die molekulare Siedepunktserhöhung (Siedepunkt 80,3°) ermittelte E. Beckmann (Z. physik. Ch. **6**, 437 (1890)) die Konstante K = 26,7; Beckmann, Fuchs und Gernhardt (ib. **18**, 473

(1895)) gaben K = 27,3 an, alsdann E. Beckmann (ib. **58**, 555 (1907)) K = 25,7, und Schlenk (Lieb. Ann. **394**, 180 (1912)) fand K = 25,2. Die experimentell gefundene Verdampfungswärme schwankt zwischen $\lambda = 93{,}45$—$94{,}9$ und führt nach der Gleichung $K = \frac{0{,}02\ T^2}{\lambda}$ zu K = 26,6—26,1.

Neuere Bestimmungen der Siedekonstante des Benzols unter verschiedenen Drucken bzw. bei Temperaturen zwischen t = 100—18° wurden von C. Drucker (Z. physik. Ch. **74**, 612 (1910)) sowie E. Beckmann und O. Liesche (ib. **88**, 23 (1914)) ausgeführt. Für den Siedepunkt 80,2° wurde gefunden K = 26,8 (Drucker), 25,7 (Beckmann-Liesche). Aus der spezifischen Kohäsion a^2 hatte P. Walden (Z. physik. Ch. **65**, 277 (1908)) $K = \frac{0{,}00043\ T^2}{a^2} \cdot \log T = 26{,}7$ ermittelt.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentrat. p	Assoziation $x = \frac{M_{gef.}}{M_{ber.}}$	Dissoziation $i_s = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$
SCl_2[1])	103	107—109	1,9—4,3	1,04 → 1,06	—
S_2Cl_2[2])	135	193—180	2,6—8,2	1,43 → 1,33	—
,, (kryoskop.)	135	—	—	—	$\frac{51{,}1}{50} = 1{,}02$ (Raoult)
$POCl_3$[2]) (ebullioskop.)	153,5	283—301	2,4—3,9	1,84 → 1,96	0,54 → 0,51
,, (kryoskop.)	153,5	149—152	2,0—10,0	0,97 → 0,99	1,03 → 1,01
$SOCl_2$[2]) (kryoskop.)	119	110—108	1,9—3,7	0,92	1,10
$POBr_3$[2]) (ebullioskop.)	287	352—334	3,4—6,9	1,23 → 1,17	—
,, (kryoskop.)	287	308—293	3,6—6,1	7,07 → 1,02	—
$PSCl_3$[2]) (ebullioskop.)	169	239—236	2,3—6,8	1,41 → 1,40	—
,, (kryoskop.)	169	158—161	1,7—5,0	0,93 → 0,95	1,07 → 1,05
CrO_2Cl_2[2]) (ebulliosk.)	155,5	528—441	1,8—4,5	3,39 → 2,84	—
,, (kryoskop.)	155,5	175—165	1,72—3,65	1,1 → 1,06	—
SO_2Cl_2[2]) (kryoskop.)	135	131—131	2,5—7,1	0,97	1,03
PCl_3[2]) (ebullioskop.)	137,5	133	2,8	0,96	1,04
,, (kryoskop.)	137,5	(von Raoult gemessen)		—	$\frac{47{,}2}{50} = 0{,}95$
,, [3]) (kryoskop.)	137,5	130—133	0,9—2,3	0,94 → 0,95	1,06 → 1,05

[1]) Costa, Gazz. chim. **20**, I, 370 (1890).

[2]) Oddo und Serra, Gazz. chim. **29**, II, 318, 330, 343 (1899); Oddo, id **32**, II, 97, 107, 132 (1902); 369, 494 (1902).

[3]) Oddo und Tealdi, Gazz. chim. **33**, II, 427 (1903).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentrat. p	Assoziation $\frac{M_{gef.}}{M_{ber.}}$	Dissoziation $i_s = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$
PCl_5[1]) (kryoskop.) ..	208,25	184—203	1,6—2,1	0,88 → 0,97	1,13 → 1,03
,, (kryoskop.) ..	208,25	(nach Raoult)		—	$\frac{51,6}{50} = 1,03$
PBr_3[1]) (kryoskop.) ..	271	270—262	1,7—10,3	0,99 → 0,97	1,0 → 1,03
$SnCl_4$ (kryoskop.) ...	—	(von Raoult gemessen)		—	$\frac{48,8}{50} = 0,98$
PBr_5[1]) (kryoskop.) ..	430,8	231—211	0,97—4,5	0,54 → 0,49	1,86 → 2,04
AsF_3[1]) (kryoskop.) ..	132	169	1,57	1,28	—
$AsCl_3$[1]) (kryoskop.) ..	181	168—172	2,5—5,6	0,93 → 0,95	1,07 → 1,05
,, (kryoskop.) ..	—	(nach Raoult)		—	$\frac{49,6}{50} = 0,99$
$AsBr_3$[1]) (kryoskop.) ..	315	296—293	1,7—6,3	0,94 → 0,93	1,06 → 1,08
$SbBr_3$[1])	360	342—356	2,3—6,4	0,95 → 0,99	1,05 → 1,0
$B_2S_3 \cdot H_2S$[4]) (kryosk.)	152	145	1,51	—	—
CO_2[2]) (gasförmig, kryoskopisch) ...	44	44	0,77	1,0	1,0
C_2H_2[2]) (gasförmig, kryoskopisch) ...	26	26	0,73	1,0	1,0
N_2O[2]) (gasförmig, kryoskopisch) ...	44	44	0,626	1,0	1,0
P_2O_3[3]) (kryoskop.) ...	110	237	3,16	2,16	—

Jod in Benzollösungen gibt kryoskopisch (K = 50) ein scheinbares Molekulargewicht = 354—358; Beckmann und Stock (Z. physik. Ch. **17**, 109, 126 (1906) wiesen hierbei die Bildung fester Lösungen nach; ebullioskopisch mit K = 26,7 erhielten sie $M_{gef.} = 251$ bis 244.

Ferner wurde für Jod ebullioskopisch gefunden und korrigiert M = 251,7 (Beckmann, Z. physik. Ch. **58**, 555 (1907)).

Die obigen Befunde sind in mehrfacher Beziehung anormal und rufen daher Bedenken hervor. Erstens würde aus ihnen sich ergeben, daß die ebullioskopische Methode zu anderen Molekulargewichten führt als die kryoskopische, und zwar daß bei höheren Temperaturen (Siedepunkt 80°) die Molgewichte größer sind als bei niedrigeren Temperaturen, d. h. daß die Molekularassoziation mit der Temperatur

[1]) Oddo und Tealdi, Gazz. chim. **33**, II, 427 (1903).
[2]) Garelli und Falciola, Chem. Zentralbl. 1904, I, 872.
[3]) Thorpe und Tutton, Journ. Chem. Soc. **57**, 551 (1890).
[4]) Stock und Poppenberg, Berl. Ber. **34**, 403 (1901).

erheblich zunimmt. Zweitens weisen die Oddoschen Messungen darauf hin, daß bei den niedrigeren Temperaturen eine Spaltung — eine Dissoziation (in Ionen?) — von solchen Stoffen auftritt, die in wasser- und hydroxylfreien Medien als stabil gelten, zumal in Benzollösungen meßbare Ionenspaltungen von Verbindungen, wie $AsCl_3$, $AsBr_3$, $SbBr_3$, PBr_5, $PSCl_3$, ausgeschlossen sind. Ob hier Feuchtigkeitsspuren oder ob die Flüchtigkeit der Stoffe (Ciamician, Gazz. chim. **32**, I, 254, 369 (1902), dazu Oddo, ib. **32**, II, 97, 107, 123, 494 (1902)) oder noch andere Faktoren mitwirken, müßte durch weitere Versuche geklärt werden.

Säuren in Benzol.

F. M. Raoult (Ann. chim. phys. (6) t. II (1884)) hatte gefunden, daß im Gegensatz zu dem normalen Verhalten von Kohlenwasserstoffen, deren Halogen- und Nitroderivaten, den Äthern, Estern, Ketonen, Aldehyden und Basen (Anilin, Narkotin, Kodein, Thebain) die Alkohole und Säuren sich anormal verhalten. An Stelle der normalen kryoskopischen Konstante K = 50 wurde nämlich gefunden:

	$K_{gef.}$	$x = \frac{50}{K_{gef.}}$
CH_3OH	25,3	1,98
C_2H_5OH	28,2	1,77
C_4H_9OH	43,2	1,16
$C_5H_{11}OH$	39,7	1,26
C_6H_5OH	32,4	1,54
HCOOH	23,2	2,16
CH_3COOH	25,3	1,98
C_4H_9COOH	27,1	1,85
C_6H_5COOH	25,4	1,97

Die Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, dagegen ist normal: $x = \frac{50}{49{,}9} = 1{,}0$. Diese Anomalie bzw. Polymerie der Karbonsäuren ist nachher bestätigt worden.

	M_{the}		$M_{gef.}$	Assoziation $= \frac{-}{i}$
Salzsäuregas, HCl. Kryosk. K = 50	36,46	100,8	101,8	2,8
		11,94	103,5	2,8
		8,05	80,4	2,2
		5,04	66	1,8
		2,09	64	1,75

(Beckmann u. Lockemann, s. u.)

	theor.	$M_{gef.}$	Konzentrat
HCOOH[1]	46	99—121	1,46—4,66
CH_3COOH[1]	60	120—173	0,30—28,4
,, [2]	60	110—153	0,47—22,8
C_6H_5COOH[2]	122	219—236	0,27—4,73
Pikrinsäure[3]	229	234—232	0,40—3,21
Salizylsäure[4]	138	182—209	0,21—0,40
Tribromessgisäure[4]	296	312—404	1,0—2,62
,, [5]	296	454—467	3,0—5,56

In nicht mehr ganz trockenem Benzol sinkt M erheblich (E. Beckmann und Lockemann, Z. physik. Ch. **60**, 397 (1907)). Chlorwasserstoff, HCl, besitzt also in trockenem Benzol ein polymeres Molekulargewicht, etwa $(HCl)_3$. Die Abnahme des Assoziationsgrades mit zunehmender Konzentration läßt sich auch hier (vgl. Nitrobenzol) durch Solvatbildung erklären.

	M_{the}	$M_{gef.}$	Mole HCNS auf 1000 M. Solvens	Assoziation
Fester Rhodanwasserstoff, HSCN	59	58—95—117	4—23	1—2

Rück und Steinmetz, Z. anorg. Ch. **77**, 88 (1912).

Auch die beiden starken anorganischen Säuren Chlorwasserstoff und Rhodanwasserstoff sind demnach in Benzollösungen polymolar enthalten.

Die Molekulargrößen verschieden starker organischer Säuren sollen durch die nachstehenden Messungen P. Waldens illustriert werden (Gefrierkonstante K = 50). (Siehe Tabelle S. 217 oben).

Dagegen sind die mit Säurefunktionen versehenen Methen- und Methinester in allen Konzentrationen mit normaler Molgröße gelöst (J. Guinchant, Ann. chim. (9) **10**, 30 (1919)).

Isophenylnitromethan, säureartig, wandelt sich in den neutralen echten Nitrokörper um; nach Hantzsch und O. W. Schultze (Berl.

---

[1]) Hentschel, Z. physik. Ch. **2**, 308 (1888). K = 50.

[2]) Beckmann, Z. physik. Ch. **2**, 729 (1888); s. a. Bredig, Z. f. Elektroch. **24**, 296 (1918).

[3]) Auwers, Z. physik. Ch. **15**, 51 (1894); s. a. Rothmund und Drucker, ib. **46**, 836 (1903).

[4]) Auwers, ib. **12**, 701 (1893); s. a. Paternò, l. c.

[5]) Paternò, Gazz. chim. **19**, 640. K = 51,2.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$		Assoziation $x = \frac{1}{i}$	Auf äquiv. Verdünnung (v = ca. 5) x =
CH_3COOH	60	102,5—126,7	0,47—6,19	1,7—2,0	1,9
$CH_2ClCOOH$......	94,5	166—185	0,66—5,48	1,8—2,0	1,8
$CHCl_2COOH$......	128,9	216,6—237,3	1,57—6,53	1,7—1,9	1,7
CCl_3COOH	163	236—252	1,1—4,4	1,45—1,6	1,5
CBr_3COOH	297	407,5—478	1,02—10,36	1,4—1,6	1,5
Myristinsäure, $C_{13}H_{27}COOH$ (ebullioskopisch)	228	248—276	0,94—2,44	8—1,20	
C_6H_5COOH	122	225	0,95—3,30	1,9	1,9

Daran schließen wir die Daten von Turner und Peddle (J. Chem. Soc. **99**, 692 (1911)):

$C_6H_5CH(OH)COOH$	152	209—260	2,26—4,06	1,5—2	—
C_2H_5COOH (kryosk.)	74	140—152	1,3—12,7	2	
$C_6H_5CH_2COOH$ (ebullioskopisch) .	136	209—231	3,6—8,7	1,5—1,7	—

Vgl. auch Pařizek und Šulc, Berl. Ber. **26**, 1409 (1893).

Ber. **29**, 2264 (1896)) zeigte es in Benzol beim Kryoskopieren folgendes Verhalten:

$_2NO_2$) 0,83 g in 100 g C_6H_6:

	Anfangswert	nach 8′	16′	24′	1^h	$1\frac{1}{2}^h$
$M_{theor.} = 137$	$M_{gef.} = 210$	202	191	182	156	141

Es verhält sich daher der Isonitrokörper wie eine Karbonsäure (bimolekular), während der echte Nitrokörper ein normales Molekulargewicht besitzt.

Basen in Benzol.

Über die Molekulargrößen von Basen in Benzol finden wir bei Turner, Peddle und Merry (J. Chem. Soc. **97**, 2079 (1910); **99**, 692 (1911)) sowie Paternò Angaben (kryoskopisch) (vgl. a. Raoult):

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	x
Iso-Amylamin, $C_5H_{11}NH_2$	87	88,9—104	1,02—1,20
Triamylamin, $(C_5H_{11})_3N$	227	219—235	0,97—1,03
Benzylamin, $C_7H_7NH_2$	107	110—123	1,03—1,15
Dibenzylamin, $(C_7H_7)_2NH$	197	185—197	0,94—1,00
Tribenzylamin, $(C_7H_7)_3N$	287	278—271	0,97—0,94

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	
Äthylamin, $H_2NC_2H_5$	45,1	57—58	1,28
Anilin, $C_6H_5NH_2$	93	104,5—121,5	1,12—1,31
β-Naphthylamin[1]	143	144	1,96—3,5
Dimethylaminodiphenylchinolin[1]	325	316	1—2

E. Paternò gibt folgende Messungsergebnisse (Z. physik. Ch. 5, 95 (1890)):

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration
Anilin	93	98—141	0,9—19,5
m-Nitranilin ...	138	120?	—
p-Toluidin......	107	102—128	2,3—16,5
o-Toluidin	107	100—114	1,4—9,9
Tribenzylamin ..	287	262—272	1,3—14,0
Phenylhydrazin	108	105—180	1,4—16,2
Pyridin	79	84—95	0,9—12,3
Piperidin[2]	85	96—94	0,5—14,6
Coniin	127	125—132	1,2—13,8
Trimethylamin..	101	98—106	0,77—9,0
Chinolin	141	118—136	2,2—11,7

G. Magnanini (Z. physik. Ch. **3**, 347 (1889)) hat Pyrrol und seine Abkömmlinge kryoskopiert (K = 49):

Pyrrol, C_4H_4NH	67	89—101	0,366—9,28

N-Methyl- und N-Äthylpyrrol sind monomolekular, Dimethyl- und Acetylpyrrol neigen zur Polymerie. Von Bruni (Gazz. 28, I, 260 (1898)) K = 49, haben wir folgende Werte:

Pyridin ..	79	88—**84,8**—92	0,34—**0,874**—6,47
Piperidin	85	91—**85**—89	0,24—**1,21**—6,95

Hier treten Minima des Molekulargewichts auf (Solvatbildung?).

Diphenylamin[3] (ebull. K = 26,7) ‖	169	175—181	4,5—5,6

Sämtliche organischen Karbonsäuren erweisen sich übereinstimmend als assoziiert in Benzollösungen, und zwar ist bei an-

[1]) H. Kauffmann und Beißwenger, Z. physik. Ch. **50**, 352 (1905).
[2]) Auch nach Bredig, (Z. f. Elektroch. **24**, 296 (1918)) normal.
[3]) Nernst, Z. physik. Ch. **8**, 130 (1891).
[4]) Ähnliche Resultate fand auch E. Beckmann, Z. physik. Ch. **2**, 715 (1888); **6**, 440 (1890).
[5]) Auch nach Nernst und Hohmann (Z. physik. Ch. **11**, 381 (1893), sowie Drucker, ib. **49**, 571 (1904) ist es etwas assoziiert.

nähernd gleicher Verdünnung (v = ca. 5) der Assoziationsgrad x im allgemeinen um so größer, je schwächer (in Wasser) die betreffende Säure ist: bei den starken Säuren Trichlor- und Tribromessigsäure ist x = 1,5, bei der Dichloressigsäure x = 1,7, bei der Monochloressigsäure x = 1,8, bei den schwachen Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure) ist x = ca. 2.

Die organischen Basen sind ebenfalls im allgemeinen partiell assoziiert, doch treten sie meist schon bei Verdünnungen von v = 5—10 l mit dem normalen (einfachen) Molekulargewicht auf. (Anomalien, d. h. Scheindissoziationen begegnen wir nur bei den hochmolekularen, di- und trisubstituierten Basen; es liegt nahe, hier an Mischkristallbildung bzw. Assoziation zwischen Solvens und Solvendus zu denken.)

Da die Pikrinsäure eine für physikochemische Messungen oft benutzte Substanz darstellt, so seien hier zusammenfassend die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen mitgeteilt:

Gefund. Molekulargröße	Lösungsmittel	Methode	Autor
Einfach	Alkohol	Dampfdruckdepression	Raoult (1888)
,,	Benzol	,,	Folkmann (1897)
,,	Eisessig	Gefrierpunktsdepression	V. Meyer u. Auwers (1888) Raoult (1884)
,,	Naphthalin	,,	Auwers (1884)
,,	Acetophenon	,,	Bruni u. Carpenè (1898)
,,	Benzol	,,	Auwers (l. c.), Raoult (l. c.), Kuriloff (1897)
,,	,,	,,	Rothmund und Drucker (1903)
,,	N_2O_4	,,	Bruni und Berti (1900)
,,	,,	Siedepunktserhöhung	Frankland und Farmer (1901)
,,	$CHCl_3$	,,	Bredig (1918)
,,	Diphenylamin	Gefrierpunktsdepression	Walden (1920)
,,	Pyridin	Siedepunktserhöhung	Hantzsch u. Caldwell (1908)
,,	Nitrobenzol	Gefrierpunktsdepression	Walden
,,	Aceton	Siedepunktserhöhung	Walden
,,	HCN	Gefrierpunktserniedrgg	Piloty und Steinboeck (1902)
Bimer	Benzol, Toluol, Xylol	Verteilungsmethode (gegen H_2O)	W. Herz u. H. Fischer (1905)
,,	Chloroform, Bromoform	Verteilungsmethode (gegen H_2O)	W. Herz und M. Lewy (1905)

Die große Ionenkonzentration in der nichtwässerigen Phase scheint hier Störungen hervorzurufen.

Salze schwacher Säuren oder Basen; salzartige Verbindungen. Solvolyse in Benzollösungen.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat.	x
Kupferoleat, $Cu(C_{18}H_{33}O_2)_2$				
(kryoskop.)[1]	625,6	2342—2462	5—7,5	3,7—3,9
(ebullioskop.)[1]	625,6	2563—2750	5—10	4,09—4,4
Kupferricinoleat (kryoskop.)[2].	657,6	2173—3034	1,06—7,44	3,5—4,5
Berylliumbenzoat (basisch),				
$Be_4O(C_6H_5COO)_6$[3]........	779	710	—	—
Thoriumacetylaceton, $ThAc_4$[4])	628	691—721	—	—
Na-Salz des camphokarbonsaur.				
Methyls (ebullioskop.)[5]...	232	1037—782	8,9—8,2	4,5—3,4
Camphocarbonsäure (kryoskop.)				
und ebullioskop.)[5]	Stark assoziiert		—	1,5—2,1
Camphocarbonsaures Methyl				
(ebullioskop.)	210	221	· 8,3	1,05
Arsendijodid, As_2J_4[6])				
(ebullioskop.)	658	667—652	ca. 2—2,6	1
Tetraphenylkakodyl,				
$(C_6H_5)_2As \cdot As(C_6H_5)_2$[6])				
(ebullioskop.)	458	462	1,5	1

Beide letztgenannten Verbindungen wurden auf eine etwaige Dissoziation in Radikale $As\langle{R \atop R}$ untersucht, zeigen aber ein normales Verhalten und sind stabil.

Ebenso erwiesen sich die tautomerisierbaren Keto-cyanester (Pseudosäuren) RCO·CHCN·COOR kryoskopisch in Benzollösungen als monomolekular (Guinchant, Z. physik. Ch. **24**, 176 (1897)).

SnJ_4 (ebullioskop.)[2])	626	619—682	2,0—12,8	$\gtrsim 1$

[1]) Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 6, 4 (1902).
[2]) P. Walden (1914), Bull. Acad. Sc., Petersburg, 1166.
[3]) Tanatar und Kurowski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 790 (1908).
[4]) W. Biltz, Lieb. Ann. **331**, 340 (1904).
[5]) Brühl und Schroeder, Berl. Ber. **37**, 2515 (1904).
[6]) Schlenk, Lieb. Ann. **394**, 219 (1912).

Tetraalkylierte Pb-Verbindungen.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	cg in 100 g C_6H_6
$(C_5H_{11})_4Pb$[1]	491	493	4,01
$(C_4H_9)_4Pb$[1]	435	433	2,34
$(C_3H_7)_4Pb$[1]	379	382	—
Tribiphenylmethyl, $C_{37}H_{27}$[2] .	471	472—487	1,81—3,45
Diphenyl-monobiphenylmethan, $C_{25}H_{20}$[2]	320	298	3,04
Biphenylenbiphenylcarbinol, $C_{25}H_{17}OH$[2]	334	348—313	10,0—5
Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$[3]..	243	394—374	1,5—2
Nickelpropylmethylglyoximin, $C_{12}H_{22}N_4O_4Ni$............	345	336	0,86
Platomethyl-n-propylglyoximin, $C_{12}H_{22}N_4O_4Pt$	481	454	0,445
Palladomethyl-n-propylglyoximin, $C_{12}H_{22}N_4O_4Pd$ ...	393	408	0,735

W. Plotnikow (Ch. Zentralbl. 1916, I, 983) untersuchte in Benzol kryoskopisch die Additionsprodukte des Dimethylpyrons mit Trichlor- und Tribromessigsäure, wobei die Existenz folgender Komplexverbindungen sich ergab:

1 Dimethylpyron + 1 Molekel Säure,
1 Dimethylpyron + 2 Molekel Säure (saures Salz),
2 Dimethylpyron + 1 Molekel Säure.

Diese letzteren sind in Lösung weitgehend dissoziiert.

Auch Camphocarbonsäure bzw. Benzoesäure geben mit Piperidin in Benzol saure Salzkomplexe (vgl. G. Bredig, Z. f. Elektroch. **24**, 296 (1918)).

„Benzolytische" Spaltung (Solvolyse) der Salze.

Ghira (Gazz. chim. **23**, I, 341; II, 598 (1893)) hat folgende Acetate kryoskopiert (siehe Tabelle S. 222 oben).

Die Acetate der stärkeren Basen sind erheblich polymerisiert, und zwar meist bimolekular. Die Acetate der schwächeren Basen dagegen ergeben $i > 1$. Die Lösungen sind praktisch Nichtleiter des elektrischen Stromes, demnach ist eine nennenswerte elektrolytische Spaltung als Ursache für die großen i-Werte ausgeschlossen.

[1] G. Grüttner und E. Krause, Berl. Ber. **50**, 278 (1917); **49**, 1422 (1916).
[2] Schlenk und Herzenstein, Lieb. Ann. **372**, 5 ff. (1910). Kryoskopisch.
[3] Schlenk, Lieb. Ann. **394**, 179 (1912). Ebullioskopisch.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat.	i_{10} (v=10)	$x = \frac{1}{i}$
Anilinacetat, $C_6H_5NH_2 \cdot CH_3COOH$	153	88,8—42,3	0,345—18,12	—	0,56—1,18
Pyridinacetat, $C_5H_5N \cdot CH_3COOH$	139	61,67—67,0	0,338—1,11	1,34	0,81—0,75
Diäthylanilinacetat, $C_6H_5N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3COOH$	209	86,2—81,2	0,849—2,42	1,60	0,58—0,61
Nikotinacetat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot Ac$	222	63,9—64,8	0,903—2,87	1,28	0,78—0,77
Chinolinacetat, $C_9H_7N \cdot Ac$	189	67,8—60,7	0,39—1,089	1,2	0,73—0,82
Diisoamylaminacetat, $HN(C_5H_{11})_2Ac$	217	33,9—26,3	0,32—1,32	—	1,47—1,90
Diisobutylaminacetat, $HN(C_4H_9)_2 \cdot Ac$	189	45,7—40,2	0,37—1,69	—	1,09—1,24
Diäthylaminacetat, $HN(C_2H_5)_2 \cdot Ac$	133	20,5—19,35	3,05—6,05	—	2,44—2,58
Triäthylaminacetat, $N(C_2H_5)_3 \cdot Ac$	161	34,67—34,91	2,93—3,53	—	1,44—1,43
Coniinacetat, $C_8H_{17}N \cdot Ac$	187	24,5—24,5	2,44—4,88	—	2,04
Piperidinacetat, $C_5H_{11}N \cdot Ac$	145	19,8—7,75	0,80—2,43	—	2,53—6,5 (? P. W.)

Es muß daher eine der Hydrolyse ähnliche Spaltung in freie Basen und freie Essigsäure angenommen werden:

$$(B \cdot CH_3COOH)x \longrightarrow xB + (CH_3COOH)y$$

polymer — monomere Base + polymere Essigsäure

Die Verhältnisse gestalten sich übersichtlicher, wenn die Spaltprodukte monomolekular sind, also das Salz in monomere Base und monomere Säure zerfällt. Daher liefern die Pikrate schwacher Basen ein einfacheres Bild (Walden[1]).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Verdünnung v	Dissoziation i
β-Naphthol-Pikrat				
kryoskopisch	373,3	—	p = 1,5	1,89
ebullioskopisch	373,3	192—195	p = 4,05—6,93	1,94—1,88 Kuriloff
ebullioskopisch	373,3	201,8—208	v = 28—15	1,85—1,80 Walden

[1]) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg, **1914**, 1178; Z. physik. Ch. **94**, 340 (1920).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Verdünnung v	Dissoziation i
Dimethylpyronpikrat	353			
ebullioskopisch........	353	212,7—269,7	22—4,3	1,66—1,31
kryoskopisch	353	178,7—221,2	285—33,5	1,97—1,60
p-Toluidin-Chloracetat	201,6			
ebullioskopisch........		111,3—254	53,9—2,5	1,81—0,80
kryoskopisch	201,6	124,3	142	1,62
p-Toludin-Salizylat				
ebullioskopisch........	245	141,9—190,6	30,4—4,2	1,72—1,28
kryoskopisch	245	125,3—201,1	252—16,0	1,95—1,22

Da im allgemeinen die Depolymerisation und Disgregation der Molekeln mit steigender Temperatur zunimmt, ist auch hier, bei der Solvolyse in Benzol, die gleiche Wirkung zu erwarten, was auch tatsächlich zutrifft:

	$t = 5{,}4^0$ (kryoskopisch)	$t = 80^0$ (ebullioskopisch)
Dimethylpyronpikrat	i = 1,45 (v = 35)	i = 1,72 (v = 30)
p-Toluidinchloracetat	i = 1,62 bei v = 124 l	i = 1,62 bei 23,6 l
p-Toluidinsalizylat	i = 1,60 bei 77 l	i = 1,60 bei 15 l

Die Verdünnung wirkt im gleichen Sinne wie die Temperaturerhöhung.

Ebullioskopisch, K = 26,10 (A. Rosenheim und W. Stadler, Z. anorg. Ch. **49**, 10 (1906)):

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentrat.
Trixanthogenamidkuprochlorid, $Cu(CSNH_2OC_2H_5)_3Cl$................	414	163—242—215	1,2—10—20
Dixanthogenamidcuprochlorid, $Cu(CSNH_2OC_2H_5)_2$..................	309	643—471—546	1,3—14
$(C_6H_{11})_3PbJ$[1]........................	583	534	0,24

Während das erste Salz solvolysiert ist, verhält sich das zweite ähnlich echten Salzen, d. h. ist polymerisiert. Auch bei dem Tricyclohexylbleijodid $(C_6H_{11})_3Pb \cdot J$ scheint eine partielle Solvolyse vorzuliegen.

Starke binäre Salze in Benzol.

Wie verhalten sich nun typische binäre Salze in Benzollösungen? Zur Beantwortung dieser Frage hat P. Walden (Bull. Acad. Sc., St. Petersburg **1914**, 1170; s. a. Kolloid-Zeitschr. **27**, 97 (1920)) einiges Material beigebracht:

[1]) E. Krause, Berl. Ber. **54**, 2064 (1921).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration c	Assoziationsgrad x
Triisoamylamin-Rhodanid, $(C_5H_{11})_3N \cdot HSCN$	287	872—1110	4,34—11,0	3—4
Triisoamylamin-Pikrat $(C_5H_{11})_3N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ ..	456	754—949	4,85—15,46	ca. 2
Diisobutylamin-Dichlorazetat, $(C_4H_9)_2NH \cdot CHCl_2COOH$ ...	258	485—516	1,36—8,16	ca. 2

Es tritt also eine von Salz zu Salz wechselnde Polymerie auf. Das nächste Salz stellt ein den Alkalijodiden ähnliches Salz dar.

Tetraisoamylammoniumjodid, $N(C_5H_{11})_4J$. M = 425.

I. Probe des Salzes. Schmp. 127,5°				II. Probe des Salzes. Schmp. 143°			
v	c	Beobachtete Siedetemp.	Δt	v	c	Beobachtete Siedetemp.	Δt
—	0	4,151°	—	—	0	4,788°	—
25,9	2,02	4,124°	—0,027°	39,4	1,33	4,811°	0,023°
↓	4,01	4,108°	—0,043°	↓	3,02	4,812°	0,024°
	7,08	4,096°	—0,055°		5,14	4,809°	0,021°
	10,70	4,114°	—0,037°		7,14	4,813°	0,025°
3,76	13,92	4,112°	—0,039°	5,63	9,30	4,813°	0,025°

III. Probe, aus CH_3COOCH_3 kristallisiert				IV. Probe, aus heißem Benzol umkristallisiert. Schmp. 144,5°			
v	c	Beobachtete Siedetemp.	Δt	v	c	Beobachtete Siedetemp.	Δt
—	0	3,948°	0	—	0	4,959°	0°
14,3	3,67	3,948°	—0,020°	35,4	1,48	4,971°	+0,012°
↓	6,27	3,957°	—0,011°	↓	3,52	4,938°	—0,021°
	8,32	3,949°	—0,019°		5,47	4,941°	—0,018°
	10,62	3,955°	—0,013°		7,27	4,953°	—0,006°
4,17	12,56	3,958°	—0,010°	5,79	9,05	4,966°	+0,007°

Dieses binäre Jodid vermag demnach keine meßbare Erhöhung des Siedepunktes — sogar in ca. 14proz. Lösungen — hervorzubringen, im Gegenteil, es erniedrigt denselben um geringe Beträge. Die Lösungen sind vollkommen durchsichtig und in größeren Konzentrationen schwach gelblich. Das Sieden erfolgt gleichmäßig und ohne Schaumbildung, und beim Abkühlen kristallisiert das Salz in glänzenden Kristallen aus. Beim Ebullioskopieren verhält es

sich aber genau wie ein typisches Kolloid. Ähnlich den Kolloiden hält es das Lösungsmittel zurück, indem es ein Kristallbenzolat, $(C_5H_{11})_4NJ \cdot C_6H_6$, bildet, das leicht verwittert.

11. Chlorbenzol, C_6H_5Cl.

Siedekonstante $K_{theor.} \frac{0,02\,(131,6+273)^2}{75,9} = 43,1$ (Siedepunkt 132,0°; Erstarrungspunkt —45,2°, Timmermans). Aus der spezifischen Kohäsion a^2 hatte P. Walden (Z. physik. Ch. **65**, 271 (1908)) die molekulare Siedepunktserhöhung $K = \frac{0,001115\,T^2}{a^2} = 44,3$ bzw. 43,5 gefunden.

E. Weitz, Roth und Nelken (Lieb. Ann. **425**, 176 (1921)) fanden mittels Benzil (bei einer einzigen Bestimmung) die Konstante $K = 46,8$.

Die Dielektrizitätskonstante von Chlorbenzol ist nur $\varepsilon_{11} = 10,95$ (Veley), sein Lösungs- und Ionisierungsvermögen für Salze wird daher gering sein, bzw. polymerisierte Molekeln werden in ihm häufig auftreten.

12. Naphthalin, $C_{10}H_8$ (Schmelzpunkt 80,1°).

Naphthalin mit dem Schmelzpunkt 80° ergab die Gefrierpunktskonstante $K = 68$ (Eykman) bzw. 69 (Auwers und Innes, Z. physik. Ch. **18**, 595 (1895)). Theoretisch ergibt sich aus der Schmelzwärme $w = 34,7$ (Bogojawlenski) $K = 71,3$. Dielektrizitätskonstante $\varepsilon > 2$.

Basen (K = 69).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	
Anilin, $C_6H_5NH_2$[1]	93	97	2,45
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$[1]	169	172	4,66
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$[2]	169	172—177	1,09—9,37
Methylanilin, $C_6H_5NH(CH_3)$[2]	107	107—109	1,03—6,33
Piperidin, $C_5H_{10}NH$[2]	85	100—93—98	0,91-2,55-5,16
Anilin, $C_6H_5NH_2$[3]	93	94—102	1,2—6,59
p-Toluidin, $C_6H_4(CH_3)NH_2$[3]	107	95—112	1,05—7,94
o-Nitranilin, $C_6H_4(NO_2)NH_2$[3]	138	138—146	1,45—9,62
Chinolin, C_9H_7N[4]	129	153—154	0,51—4,80
Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$[4]	156	153—154	1,0—1,98
β-Naphthylamin, $C_{10}H_7NH_2$[4]	143	153—164	1,0—10,76

[1]) Eykman, Z. physik. Ch. **3**, 114 (1889).
[2]) Auwers, Z. physik. Ch. **30**, 542 (1899); vgl. a. Fabinyi, ib. **3**, 44.
[3]) Auwers, Z. physik. Ch. **23**, 451 (1897).
[4]) Ciamician, Z. physik. Ch. **13**, 9 (1894).

Säuren.

Die Karbonsäuren: Benzoesäure, Salizylsäure, Anissäure, Zimtsäure, Cuminsäure sind beim Kryoskopieren bimolekular gefunden worden (R. Fabinyi, Z. physik. Ch. **3**, 38 (1889)).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	c	x
Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3$[1]	229	(250—)220 bis 231—228	0,60—1,09 bis 2,65—5,24	1

Gegen 20 substituierte Benzoësäuren untersuchten Auwers und Orton (Zeitschr. phys. Ch. **21**, 369, 1891), z. B.:

Benzoesäure, C_6H_5COOH ...	122	194—232	1,19—9,65	1,6—1,9
Salizylsäure, $C_6H_4(OH)COOH$	138	179—258	0,52—8,19	1,3—1,9
o-Brombenzoesäure	201	269—340	0,57—9,13	1,3—1,7
o-Nitrobenzoesäure	167	214—310	0,28—8,86	1,3—1,9

Jod, J_2: Hertz (Z. physik. Ch. **6**, 358 (1890)) und Beckmann (ib. **17**, 110 (1906)) fanden mit K = 70 nahezu normale Molekulargewichte.

Ähnlich wie die anderen Kohlenwasserstoffe als Medien mit einer geringen Dielektrizitätskonstante sind auch in Naphthalinlösungen die Karbonsäuren polymer (bimer) enthalten. Die Basen dagegen treten in monomolekularer Form auf.

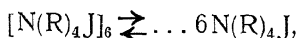
Salze und salzartige Verbindungen in Naphthalin.

Naphthalin erweist sich als ein relativ gutes Lösungsmittel für Salze der Ammoniumbasen. P. Walden (Bull. Acad. Sc., St. Petersburg, **1915**, 1—26) hat eine eingehende Untersuchung der Salze unternommen. Der Schmelzpunkt des sorgfältig fraktionierten Naphthalins war 79,9°. Als Konstante wurde K = 69 gesetzt; die Dichte beim Schmelzpunkt war d_{80} = 0,978.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Verdünng. v	Assoziat. x	Dissz. $\frac{i}{x} = i$
$BiBr_3$ (schwer löslich)	448	452	64,5	1,01	
SnJ_4 (Lösung orangefarbig)	627	561—584	70—11,4	—	1,11—1,07
$N(C_5H_{11})_4J$	425	774—2588	76—10	1,82—6,1	
$P(C_6H_5)_3(C_5H_{11})J$	460	782—2274	50—9,5	1,70—4,94	
$N(C_7H_7)_3(CH_3)J$	429	244—212	88,7—33,5		1,76—2,02
$N(C_6H_5)(C_7H_7)(C_3H_5)(CH_3)J$	365	171—177	77,8—29,3		2,13—2,06

[1]) Auwers, Z. physik. Ch. **18**, 604 (1895).

Die Halbelektrolyte $BiBr_3$ und SnJ_4 sind praktisch monomolekular gelöst. Die tetraalkylierten und arylierten Jodide der Ammonium- und Phosphoniumbasen bieten dagegen ein eigenartiges Verhalten dar: die einen sind hochgradig polymer, etwa

$$[N(R)_4J]_6 \rightleftarrows \ldots 6N(R)_4J,$$

die anderen sind gänzlich solvolysiert:

$$N(R)_3R_1J \rightleftarrows N(R)_3 + R_1J.$$

Das Wedekindsche Salz mit dem asymmetrischen Stickstoffatom $N(C_7H_7)(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)J$ ist in Naphthalin — ähnlich wie in Chloroform — gänzlich in Amin und Alkyljodid (= 2 Molekeln) zerfallen. Das Tribenzylmethylammoniumjodid, $N(C_7H_7)_3(CH_3)J$, ist in Wasser bei v = 100 zu 94% in Ionen dissoziiert (vgl. Drucker, Z. f. Elektroch. **18**, 563 (1912)), in Naphthalin dagegen ist es zu etwa 76% in Amin und RJ zerfallen. Nach dem Geruch zu urteilen ist RJ das Benzyljodid und die Lösung ist gelb gefärbt.

Eine solvolytische Spaltung tritt bei den Salzen mit schwachen Basen bzw. schwachen Säuren durchgängig ein, wie die Messungen an Pikraten (und Salizylaten) zeigen (s. a. P. Walden, Z. physik. Ch. **94**, 342 (1920)):

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	v	i =	$x = \frac{1}{i}$
Anilinpikrat	322	154,5—158,6	40—10	2,08—2,03	—
Pyridinpikrat	308	205—316,5	86—7,6	1,50—0,97	—
s-Collidinpikrat	350	355—400	63—14,5	—	1,01—1,14
Tetrapropylammoniumpikrat	414	464—1122	76—10	—	1,12—2,71
Triamylammoniumpikrat	456	434—441	89—45	1,05—1,03	0,95—0,97
Methylanilinpikrat	336,3	163—190	38—6,8	2,06—1,77	—
Dimethylanilinpikrat	350,3	189—208	176—28	1,85—1,68	—
p-Toluidinpikrat	336,3	164—168	44—24	2,05—2,00	—
Dimethylpyronpikrat	353	172—183	100—13	2,05—1,93	—
Anilin-Salizylat	231	128—154,5	64—7,5	1,81—1,50	—
Anilin-Phenolat	187	92,2—105,9	34—4,4	2,03—1,76	—

Setzt man den Solvolysegrad der Pikrate umgekehrt proportional der Stärke der Basen, so erhält man die folgende Abstufung bei v = 20, wobei parallel die Dissoziationskonstante K_b in Wasser gesetzt ist:

	$N(C_3H_7)_4$ >	$C_5H_{11}N$	> $N(C_5H_{11})_3$ >	$C_5H_2(CH_3)_3N$ >	C_5H_5N >
i_{20} =	0,6 <	1 =	1 ∼	0,95 <	1,2 <
K_b =	1×10^{-2} >	$1,6 \times 10^{-3}$ ≥	3×10^{-4} >	$3,05 \times 10^{-7}$ >	$8,6 \times 10^{-9}$
t =	25°	25°	25°	40°	60°

	$C_6H_5N(CH_3)_2$		$C_6H_5NH(CH_3)$ >	$C_6H_5NH_2$ >	Dimethylpyron
i_{20} =	1,65	<	1,97 (2,0) <	2,0 ∼	1,98
K_b =	?		$7,4 \times 10^{-9}$ >	$1,7 \times 10^{-9}$ >	$6,6 \times 10^{-14}$
t =	—		60°	60°	40°

Ein Zusammenhang zwischen den i-Werten und den K_b-Werten ist unverkennbar, d. h. die spezifische Eigenschaft der Amine, welche in Wasser durch die Konzentration der abgespaltenen Hydroxylionen gemessen wird, bleibt auch in Abwesenheit der letzteren erhalten und äußert sich dann in dem Widerstande, den die Basen in Salzform der Abspaltung der Säurekomponente entgegensetzen.

13. Cyclohexan, C_6H_{12}.

Der Siedepunkt des mit P_2O_5 getrockneten Cyclohexans ist 79,9 bis 80,1° bei 754 mm; Dichte bzw. spezifisches Volumen $v_{80} = 1,387$ (Young). Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 2,1$.

Die molekulare Siedepunktserhöhung ist K = 27,5 (Mascarelli und Musatty, Gazz. **41**, I, 80 (1911)). Theoretisch aus der Verdampfungswärme $\lambda = 87,3$ (Marberg und Goldstein) bzw. 85,4 (Nagornow und Rotinjanz) erhält man K = 28,6 bzw. 29,3.

P. Walden (Bull. Acad. Sc., St. Petersburg, **1915**, 251; s. a. Z. physik. Ch. **94**, 340 (1920)) hat mit der Konstante K = 27,5 folgende Orientierungsversuche mit binären Salzen ausgeführt:

$N(C_5H_{11})_4J$: M = 425. Konz. c = 3,06. $\Delta t = -0,013°$. (Es tritt also eine Erniedrigung des Siedepunktes ein!)

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Verdünn. v	Assoziation x	Dissoziat. $i = \frac{1}{x}$
$CHCl_2COOH \cdot (C_4H_9)_2NH$	258	342—416	27—9	1,33—1,61	
p-Toluidin-Chlorazetat ..	201,6	160	24		1,26
p-Toluidin-Salizylat	245	160—256	25—4,2		1,53—0,96

Das allgemeine Bild ist ähnlich demjenigen in Benzol; je nach der chemischen Natur des Salzes treten die Molekeln in der Lösung

als hochpolymer (kolloidähnlich), als mäßig polymer oder als solvolytisch gespalten auf. Mit zunehmender Verdünnung steigt die Depolymerisation sowie die solvolytische Spaltung. Die Lösungen der Salze, sogar von $N(C_5H_{11})_4J$, sind in dem tabellierten Verdünnungsgebiet praktisch nichtleitend, demnach sind die i-Werte nicht auf Ionenspaltung zurückzuführen.

Die molekulare Gefrierpunktskonstante (Schmelzpunkt 6,2°) beträgt $K = 200$ (Mascarelli und Benati). Kryoskopisch sind Säuren und Basen gemessen worden.

Säuren sind polymer gelöst (Mascarelli und Benati, Gazz. chim. **39**, II, 642 (1909)):

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	c	Assoziation x	Dissoziat. $i = \frac{1}{x}$
CH_3COOH	60	127,7—149	0,86—3,49	2—2,5	—
C_6H_5COOH	122	227,6—231,1	0,45—0,55	2	—

Basen weisen ebenfalls eine Neigung zur Polymerisation auf (Mascarelli und Benati):

$C_6H_5NH_2$	93,1	106—136	0,40—3,05	1—1,5
C_4H_4NH .	67	84—113	0,64—2,07	1—2
C_5H_5N ..	79	109—114	0,80—2,93	1—1,5

14. Amylen, C_5H_{10}.

Siedepunkt 37,25° bei 763 mm. Ebullioskopische Konstante $K = 19{,}5$ (Nernst und Hohmann, Z. physik. Ch. **11**, 367 (1893)). Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 2{,}1—2{,}21$ (Landolt und Jahn).

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentrat.	Assoziation x
Benzoesäure, C_6H_5COOH	122	249—247	1,23—20,9	2
Dichloressigsäure, $CHCl_2COOH$	129	390—520	1,17—7,05	3—4
Trichloressigsäure, CCl_3COOH .	163,5	185—279	1,44—7,54	1,1—1,7
			(v = 4)	(1,5)

Binären Salzen gegenüber wird Amylen osmotisch ein an Benzol und Tetrachlorkohlenstoff sich anschließendes Verhalten zeigen.

II. ABTEILUNG.

Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässrigen anorganischen Solventien.

Die Gruppe der anorganischen Medien, die teils ebullioskopisch, teils kryoskopisch zu Molekulargewichtsbestimmungen gedient haben, enthält Stoffe, die der chemischen Natur nach Salze, Säuren, Basen und Neutralkörper darstellen; neben zusammengesetzten Stoffen treffen wir hier auch Elementarkörper an; neben Medien, die bei 960° ($BaCl_2$) schmelzen, finden wir hier auch solche Lösungsmittel, die bei —83° sieden (z. B. flüssiges HCl), und während die einen zu den schlechtesten Dissoziatoren mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 2{,}4$—$2{,}6$ (z. B. $SiCl_4$, $(CN)_2$, CS_2) gehören, stellen die anderen das Extrem mit den höchsten Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon > 90$ dar (z. B. HCN, H_2SO_4, wohl auch binäre typische Salze).

Bei der Darlegung der Versuchsergebnisse in den anorganischen zusammengesetzten Lösungsmitteln für Elektrolyte wollen wir uns des periodischen Systems bedienen. Dann können wir uns leicht folgende Lösungsmitteltypen konstruieren:

I. Gruppe: Salze der Alkalimetalle, auch des Kupfers, Silbers und Goldes.

II. Gruppe: Salze der Erdalkalimetalle, ev. auch des Zinks, Kadmiums und Quecksilbers.

III. Gruppe: Borsäure, Aluminiumsalze (z. B. $AlBr_3$), Tl-Salze.

IV. Gruppe: Anorganische Verbindungen des Kohlenstoffs (z. B. CO_2, $COCl_2$ (Phosgen), des Siliciums, sowie des Zinns, ev. auch des Bleis.

V. Gruppe: Stickstoffverbindungen (Cyan, Cyanwasserstoff; Ammoniak, Hydrazin; Stickstofftetroxyd, N_2O_4, Salpetersäure, HNO_3); Phosphorverbindungen: PH_3, PCl_3, PBr_3, $POCl_3$, H_3PO_4, H_3PO_3; Arsenverbindungen: $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsJ_3; Antimonverbindungen: $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbJ_3, $SbCl_5$; Wismutverbindungen, z. B. $BiCl_3$, $BiBr_3$, BiJ_3.

VI. Gruppe: Schwefelverbindungen: SH_2, S_2Cl_2, SCl_2, SO_2, SO_3; H_2SO_4; Chromylchlorid, CrO_2Cl_2; ebenso Selen- und Tellurverbindungen.

VII. Gruppe: Die Halogene: Chlor, Brom und Jod; die Wasserstoffverbindungen: HF, HCl, HBr und HJ, ev. auch die Sauerstoffverbindungen (z. B. J_2O_5, Überjodsäure).

VIII. Gruppe: Eventuell die Halogenverbindungen des Eisens.

Nehmen wir uns diese Einteilung und Aufzählung der theoretisch denkbaren Lösungsmittel zur Richtschnur, so erhalten wir die nachstehenden, eingehender untersuchten Einzelstoffe.

I. Gruppe der Elemente.

Hier haben wir die Salze der Alkalimetalle: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; $LiNO_3 \cdot 3H_2O$; $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$; $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$; $NaClO_3$; NaCl; KCl; Na_2CO_3; K_2CO_3 und Na_2SO_4 sowie $AgNO_3$. Die gelösten Elektrolyte sind ebenfalls Salze, so daß unsere Lösungen die gewöhnlichen Salzgemischschmelzen darstellen, nur mit der Einschränkung, daß die eine Komponente in geringer Konzentration (etwa bis p = 10 g auf 100 g Solvens) vorhanden ist.

1. Als eines der ersten Beispiele für die Benutzung von kristallwasserhaltigen Salzen als kryoskopisches Lösungsmittel ist das von R. Loewenherz (Z. physik. Ch. **18**, 74 (1898)) verwendete **$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$** zu nennen.

Schmelzpunkt 32,4°. Kryoskopische Konstante, an Glyzerin, Formamid, Harnstoff und Glykokoll ermittelt, K = 32,0—33,2, im Mittel = 32,6.

	$M_{thcor.}$	Gefundene Konstante
NaCl	58,5	33,2—34,0
Na_2CO_3	106	34,3—36,1
Na_2CrO_4	162,5	31,0—31,4
$Na_2S_2O_8$ (Natriumpersulfat)	238	32,7—33,8
Na_3PO_4	164	37,2—37,8

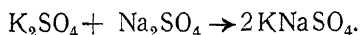
Diese Salze mit demselben $Na^{\cdot}$-Ion wie das Solvens — falls dieses in $Na^{\cdot} + Na^{\cdot} + SO_4''$, bzw. $Na^{\cdot} + NaHSO_4'$ dissoziiert ist — erscheinen also als nichtdissoziiert, analog wie die Nichtelektrolyte Glyzerin, Formamid usw. Nur beim Natriumphosphat ist eine partielle Spaltung wahrnehmbar. (Hier, wie beim wasserfreien Na_2CO_3 könnte eine teilweise Wasserentziehung aus dem Lösungsmittel Störungen hervorrufen.)

	$M_{theor.}$	Gefundene Konstante
K_2SO_4....	174	69,2—67,8
$(NH_4)_2SO_4$	132	69,3—69,5
Li_2SO_4 ...	110	68,2—69,2

Hier ist bemerkenswerterweise die Konstante von 32,6 auf 68—69 gestiegen. Loewenherz (l. c., 77) nimmt hier eine stufenweise Dissoziation an:

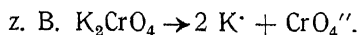
$$\text{z. B. } K_2SO_4 \rightarrow K^{\cdot} + (KSO_4)'$$

oder eine Doppelsalzbildung:

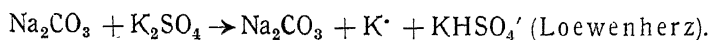
$$K_2SO_4 + Na_2SO_4 \rightarrow 2\,KNaSO_4.$$

In beiden Fällen läge dann eine Verdoppelung der osmotisch wirksamen Molekelzahl vor. (Wo bleiben aber die mit Na_2SO_4 verbunden gewesenen 10 Mole H_2O? Sie müßten ja ebenfalls in Tätigkeit treten. W.)

	$M_{theor.}$	Gefundene Konstante
KCl ...	74,5	67,0—67,1
KNO_3 .	101	64,6—63,9
K_2CO_3 ..	138	101,9—103,2
K_2CrO_4	194,5	99,2—99,7

Hier sind die Ionen der Salze verschieden von denjenigen des Solvens, es kann also vollständige Dissoziation, z. B. $KCl \rightarrow K^{\cdot} + Cl'$, d. h. eine Verdoppelung der Konstanten eintreten; bei ternären Salzen ist sie verdreifacht worden:

$$\text{z. B. } K_2CrO_4 \rightarrow 2\,K^{\cdot} + CrO_4''.$$

Es kann jedoch auch ein Austausch stattfinden, etwa

$$K_2CO_3 + Na_2SO_4 \rightarrow Na_2CO_3 + K_2SO_4,$$

$$Na_2CO_3 + K_2SO_4 \rightarrow Na_2CO_3 + K^{\cdot} + KHSO_4' \text{ (Loewenherz).}$$

(Doch auch hier ist die frei gewordene Menge von 10 Molen H_2O aus dem Solvens übersehen worden. Es müßte dadurch eine weitere erhebliche Steigerung der Konstante erfolgen; da sie aber nur den drei-

fachen Wert erreicht, so scheint mir die Annahme einer einfachen Ionenspaltung des gelösten Salzes plausibler zu sein. W.)

2. $NaClO_3$ als kryoskopisches Solvens.

Foote und Levy (Amer. Chem. J. **37**, 494 (1907)): Schmelzpunkt 255°. Kryoskopische Konstante $K = \frac{0{,}02 \times (528)^2}{48{,}4} = 115$.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	p
NaCl	58,5	63—64	0,292—0,869
$NaNO_3$	85	91—92	0,533—2,32
NaBr	103	103—108	1,015—3,98
Na_2CO_3	106	121—106	0,113—1,55
Na_2CrO_4	162	162—168	0,533—4,08
NaF	42	44—45	0,409—0,36
$KClO_3$	122,6	134—136	0,58—4,56
$CsClO_3$	216	216—209	0,76—2,38
$Ba(ClO_3)_2$	304,4	320—319	2,33—10,57

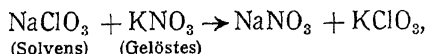
Insgesamt besitzen also alle Salze das normale Molekulargewicht, wobei sie durchweg ein gemeinsames Ion mit dem Solvens haben. Sobald Mischkristalle sich bilden, verschiebt sich das Bild:

$AgClO_3$	191,5	680—735	0,205—25,96

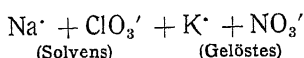
Werden Salze gelöst, die andere Ionen als das Solvens besitzen, so tritt sofort ein anderes Phänomen auf:

	M_{the}	$M_{gef.}$		
KNO_3	101	53—53,8	0,726—1,392	1,91—1,88
KCl ..	74,5	42,8—41,2	0,66—1,02	1,74—1,81

Die Molekulargrößen betragen nur etwa die Hälfte und die Werte für i sind 1,9 bzw. 1,8. Foote und Levy weisen nun rechnerisch nach, daß die Gefrierpunktserniedrigung die gleiche sein muß, ob man x Äquivalente eines vollständig dissoziierten Salzes (mit einem gemeinsamen Ion wie das Solvens) oder x Äquivalente eines undissoziierten Salzes hinzufügt. Wenn weder das Solvens noch das Gelöste dissoziiert sind, kann infolge der Reaktion

$$\underset{\text{(Solvens)}}{NaClO_3} + \underset{\text{(Gelöstes)}}{KNO_3} \rightarrow NaNO_3 + KClO_3,$$

eine Verdoppelung der wirksamen Molekeln, also $i = 2$ resultieren.

Sind beide vollständig dissoziiert, so tritt keine Reaktion ein:

$$\underset{\text{(Solvens)}}{Na^{\cdot} + ClO_3'} + \underset{\text{(Gelöstes)}}{K^{\cdot} + NO_3'}$$

und die Molekelzahl ist ebenfalls doppelt, also auch $i = 2$.

3. Chlornatrium als kryoskopisches Solvens.

O. Sackur (Z. physik. Ch. **78**, 553 (1912)) gab folgende Messungsergebnisse: $K = \frac{0{,}02\,(802 + 273)^2}{123{,}5} = 18{,}7$.

c = Konzentration in Grammolekeln pro 1000 g Solvens.

	c	$\frac{\Delta t}{c}$	
KCl	0,39—1,41	18,7	Normale Molekulargröße.
Na_2CrO_4	0,63—1,04	22—22	Geringe, von der Verdünnung unabhängige Dissoziation.
Na_2SO_4	0,48—1,04	25—22	Ebenso.
Na_2CO_3	0,17—1,11	18—19	Normales Molekulargewicht.
$BaCl_2$	0,41—1,19	22—21	Wie Na_2SO_4.
$BaSO_4$	0,31—1,06	(42)—35	Nahezu vollständige Dissoziation, da K doppelt so groß.
$SrSO_4$	0,22—0,91	37—33	
K_2SO_4	0,36—0,96	47—48	K ist fast dreimal vergrößert, also nahezu vollständige Dissoziation.
K_2CO_3	0,28—0,96	47—41	

An Stelle der Dissoziation kann jedoch auch eine teilweise Umsetzung angenommen werden.

4. Chlorkalium, KCl.

$$K = \frac{0{,}02\,(771 + 273)^2}{86} = 25{,}3.$$

		Δt	
NaCl	0,37—0,97	19—18,5	(Ev. feste Lösung.)
K_2SO_4	0,50—1,04	30—25	
K_2CO_3	0,38—1,17	26—24	Normale Molekulargewichte.
K_2CrO_4	0,61—1,24	26—25	
$BaSO_4$	0,42—1,05	45—41	
Na_2SO_4	0,23—0,85	57—59	Starke Dissoziation bzw. Umsetzung mit dem Lösungsmittel.
Na_2CO_3	0,24—0,77	54—52	

O. Sackur, l. c. 555.

Die Schmelzdiagramme von KCl—KF, bzw. NaCl—NaF sind von W. Plato (Z. physik. Ch. **58**, 350 (1907)) bestimmt worden.

5. $LiNO_3 \cdot 3H_2O$[1]).

Schmelzpunkt 29,88°. K = 26,0.

	heor.	$M_{gef.}$	Konzentration
Glykol ...	62	62—58	2,10—22,12
Aceton....	58	58—73	0,898—8,02
CH_3OH ..	32	31—43	0,94—13,83
C_2H_5OH ..	46	48—88	1,95—17,14
CH_3COOH	60	60—73	2,70—8,97
LiBr......	87	88—86	1,49—2,57
LiCl	42	41—40	0,786—1,349
KCl	74	39—33	0,30—3,55
KNO_3	102	102—101	1,26—2,04
$CdCl_2$	183	158	0,430
HCl	36,5	18,5—17,7	0,32—0,64

6. $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$[1]).

Schmelzpunkt 19,92°. K = 38,5.

Glykol .	62	65—71	0,736—6,71
Glyzerin	92	90—95	1,67—10,74
NaCl ...	58	62	1,01

Für die beiden letztgenannten Lösungsmittel ist das Gemeinsame, daß diejenigen gelösten Salze, welche mit dem Solvens ein gemeinsames Ion haben ($Li^{\cdot}$ oder NO_3' im ersten, oder $Na^{\cdot}$ im zweiten Fall), ein normales Molekulargewicht haben, während bei Salzen mit verschiedenen Ionen eine vollständige Ionenspaltung auftritt, z. B. in der $LiNO_3$-Lösung die Elektrolyte KCl, HCl. Auffallend ist dagegen, daß bei dieser enormen dissoziierenden Kraft die organischen Säuren Ameisensäure und Essigsäure keine Dissoziation, wohl aber Assoziation zeigen. Die Steigerung des Assoziationsgrades, z. B. bei Essigsäure auf bi- und trimolekulare Molekeln, ist vielleicht scheinbar, da die Konzentrationen zudem sehr groß sind und auch die Verdünnungswärme hier nicht Null zu sein braucht. Durch Verteilungsversuche wurde festgestellt, daß tatsächlich die Molekulargewichte von CH_3COOH und C_2H_5OH in den obigen geschmolzenen Salzen gleich denjenigen in Wasser, also normal sind (Morgan und Benson, l. c. 356 (1907)).

[1]) Morgan und Benson, Z. anorg. Ch. 55, 261 (1907).

7. Silbernitrat, $AgNO_3$, als kryoskopisches Solvens.

Als erster bestimmte Iw. Kablukoff (Z. physik. Ch. **65**, 123 (1908)) mit Hilfe von Chlor- und Bromsilber die Gefrierpunktskonstante von Silbernitrat als Solvens (Schmelzpunkt 207,2°):

Mol-Proz. AgCl	Gefunden K	Mol-Proz. AgBr	Gefunden K
1,47	257	1,01	269
3,25	271	4,96	261
6,16	259	9,48	269
7,33	263		i. M. 266
9,53	268		
14,99	263		
	i. M. 263		

Dann ermittelte sie Guinchant (Compt. rend. **149**, 569 (1909)) aus der Schmelzwärme w = 17,6: $K = \frac{0{,}02\,(209 + 273)^2}{17{,}6} = 264$, und bestimmte das Verhalten folgender Salze in diesem Solvens:

	$M_{theor.}$	p in 100 g Solvens	Gefundene Konstante K
$LiNO_3$ ...	69	0,351—1,95	256—245
KNO_3 ...	101	0,748—3,316	256—242
$TlNO_3$....	266	0,798—5,47	263—260
$Pb(NO_3)_2$	331	1,746—7,54	278—262
AgCl	143,5	0,762—2,754	275—273
AgJ	235	0,396—3,930	305—308
AgF	127	0,396—1,390	242—231
$AgJO_3$ ...	283	1,702—6,692	288—279
Ag_2SO_4 ..	312	0,952—2,983	276—251

Bariumnitrat, Arseniat, Phosphat und Chromat des Silbers sind praktisch unlöslich. Die Meistzahl der gelösten Salze verhält sich also normal, d. h. gibt die für einfache Molekeln berechnete Gefrierkonstante $K \sim 264$. Nur die Silberhalogenide AgCl und AgJ sowie $AgJO_3$ deuten auf eine teilweise Dissoziation, Kalium- und Lithiumnitrat auf eine Assoziation hin.

8. KNO_3 als kryoskopisches Solvens.

J. G. L. Stern (Z. physik. Ch. **65**, 667 (1909)) gab für Kaliumnitrat als kryoskopisches Solvens eine Reihe sorgfältiger Messungen

in verdünnten Lösungen. Er konstatierte (wie W. Plato, Z. physik. Ch. **58**, 350 (1906)) für konzentriertere Lösungen, und Foote-Levy, s. o.) die auffallende Unabhängigkeit der Gefrierpunktsdepression bei ein und demselben Salze von der Konzentration, die Übereinstimmung der thermodynamisch berechneten Gefrierpunktsdepression mit der experimentell gefundenen bei gleichionigen Salzen, die Erhöhung der experimentellen Größe aber bei gelösten Salzen, deren Ionen von dem Solvens abweichen.

Molare Gefrierpunktsdepression $K = \frac{0,02\,(334 + 273)^2}{47} = 16.$

Gelöste Salze	Gefunden K im Mittel	
KNO_2 ...	7,5	Etwa bimolekular.
KCl	14	Normale Molekeln.
$NaNO_3$ ..	15	
$AgNO_3$ ..	18,5	
$Sr(NO_3)_2$.	20	Schwach gespalten.
$Ba(NO_3)_2$	20	
$SrCl_2$	43	In drei Teile gespalten.
$BaCl_2$ ...	43	
K_2SO_4 ...	52	„In abnorm viele Teile gespalten“
Na_2SO_4 ..	56	
$NaCl$	28	In zwei Teile gespalten.

9. Kaliumkarbonat, K_2CO_3, und 10. Natriumkarbonat, Na_2CO_3.

Es wurden von O. Sackur erstmalig genaue kryoskopische Messungen ausgeführt und er konnte nachweisen, daß sowohl in K_2CO_3 als auch Na_2CO_3 als Solventien das Raoultsche Gesetz von der Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigungen und Konzentrationen bis zu relativ hohen Werten der letzteren Geltung besitzt (Z. f. Elektroch. **16**, 650 (1910); Z. physik. Ch. **78**, 550 (1912)).

9. K_2CO_3 als Solvens. Schmp. 909°.		10. Na_2CO_3 als Solvens. Schmp. 860°.	
KCl	gab im Mittel für $\frac{\Delta t}{c} = K = 41$	$NaCl$	gab im Mittel für $\frac{\Delta t}{c} = K = 30$
K_2CrO_4	„ „ „ „ „ $= K = 32$	Na_2CrO_4	„ „ „ „ „ $= K = 32$
Na_2CO_3	„ „ „ „ „ $= K = 55$	$BaCO_3$	„ „ „ „ „ $= K = 29$
$NaCl$	„ „ „ „ „ $= K = 61$	K_2CO_3	„ „ „ „ „ $= K = 46$
Na_2CrO_4	„ „ „ „ „ $= K = 93$	KCl	„ „ „ „ „ $= K = 51$
		K_2CrO_4	„ „ „ „ „ $= K = 75$

Nehmen wir — wie es auch Sackur tut — an, daß die geschmolzenen Salze weitgehend dissoziiert sind, und daß dann gelöste Stoffe, welche mit dem Solvens ein gemeinsames Ion haben, in ihrer Dissoziation zurückgedrängt werden, so wird man in diesem Falle für die letzteren nahezu ein normales Molekulargewicht, für Salze mit ungleichartigen Ionen jedoch ein kleineres Molekulargewicht (also einen größeren Wert für K) erwarten. Betrachten wir den K-Wert 32 für K_2CO_3 als den normalen, dann erhalten wir für KCl und Na_2CO_3 eine beträchtliche, für NaCl und Na_2CrO_4 aber eine nahezu vollständige Dissoziation. In Na_2CO_3 besitzen die gleichionigen Salze NaCl, Na_2CrO_4 und $BaCO_3$ die gleiche kleinste Molekulardepression K = 29—32, sie erscheinen daher als nichtdissoziiert, dagegen sind KCl und K_2CrO_4 mit großen Beträgen dissoziiert.

Bei der Deutung der Befunde in den geschmolzenen Salzen als Lösungsmitteln bzw. hinsichtlich der Ionisation von gelösten Salzen sind polemische Auseinandersetzungen zwischen W. C. Bray (Z. physik. Ch. **80**, 251, 378 (1912)) und O. Sackur (ib. 254, 380 (1912)) unvermeidlich gewesen.

11. Natriumsulfat, Na_2SO_4.

Schmelzpunkt 890°.

		K	
K_2SO_4	0,26—0,79	46—42	Als normal angenommen, dann
NaCl .	0,32—0,96	59—54	teilweise dissoziiert,
KCl ..	0,35—0,91	i. D. 80	vollständig dissoziiert.

O. Sackur, l. c. 556.

12. Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Bouteriac (Compt. rend. **153**, 876 (1911)) hat dieses Salz zuerst als kryoskopisches Solvens untersucht. Die Konstante wurde zu K = 42,6 experimentell bestimmt. Nach der van't Hoffschen Formel berechnet sie sich, wenn die latente Schmelzwärme w = 47,7 ist, $K = \frac{0{,}02\,T^2}{w} = \frac{0{,}02\,(46{,}8 + 273)^2}{47{,}7} = 42{,}9$ (Leenhardt und Bouteriac, Compt. rend. **154**, 113 (1912)).

II. Gruppe der Elemente.

In diese Klasse der anorganischen Lösungsmittel müssen wir einreihen 1. die Salze der Erdalkalimetalle: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; $CaCl_2$; $SrCl_2$ und

$BaCl_2$, und 2. die Salze des Quecksilbers: $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2. J. Livingston R. Morgan und H. K. Benson haben im nachstehenden kristallwasserhaltigen Salz die Molekulargrößen ermittelt (Z. anorg. Ch. **55**, 261 (1907)):

1. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ als Solvens.

Schmelzpunkt 29,48°. Gefrierkonstante $K = 45,0$.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	p
Glyzerin	92	91—83	5,48—13,43
Glykol	60	70—72	2,63—5,34
KCl	74	73—75	0,29—0,70
$CaBr_2$	200	192	0,37 (bei höheren p steigt t)
KNO_3	101	51—58	0,596—1,56
HCl	36,5	37—33	0,347—0,861
CH_3COOH ..	60	74—121—174	1,04—13,04—33,7
HCOOH	46	52—69	1,146—14,78
H_2O	18	17—21	4,40—8,0 (höhere p geben Erhöhung von t)

Wie bei den als Solventien benutzten geschmolzenen Salzen im wasserfreien Zustande, so ist auch hier beim hydratisierten Salz dasselbe allgemeine Bild: Salze mit einem gemeinsamen Ion (z. B. KCl, $CaBr_2$, HCl) treten mit dem normalen Molekulargewicht auf; Salze aber, die mit dem Solvens kein Ion gemeinsam haben, sind praktisch vollständig dissoziiert (z. B. KNO_3). Essigsäure und Ameisensäure zeigen Neigung zur Polymerie, man sollte aber bei der so starken Ionisierungstendenz des geschmolzenen Salzes als Lösungsmittel erwarten, daß auch die in Wasser recht starke Ameisensäure eine Dissoziation zeigt. Falls man eine vollständige Dissoziation der Molekeln des Solvens annimmt, so fragt es sich, was dann mit den vielen Wassermolekeln geschieht. Wenn sie sich z. B. mit den Chlor- oder Ca-Ionen vereinigen, dann sind ja diese Ionen nicht mehr identisch mit den wasserfreien Ionen des KCl oder $CaBr_2$, und die letzteren Salze könnten sich vollständig dissoziieren, indem sie neben den hydratisierten Ionen des Solvens wasserfreie Ionen entsenden. Tatsächlich geschieht es aber nicht, da z. B. $CaBr_2$ und KCl ein einfaches Molekulargewicht aufweisen (s. o. I. Gruppe, 5 und 6).

2. $CaCl_2$ als kryoskopisches Solvens.

$$K = \frac{0,02\,(765 + 273)^2}{54,6} = 39,4.$$

Gelöste Stoffe		$\frac{\Delta t}{\cdot} = K$	
$CaCO_3$.	0,36—0,76	39—43	Normale Molekulargewichte
$CaSO_4$.	1,47—1,06	36—43—36	
NaCl .	0,32—0,79	50 i. M.	
KCl ..	0,37—0,95	50 i. M.	Erheblich dissoziiert (?)
$SrCl_2$.	0,30—0,82	54	
$BaSO_4$	0,12—0,64	74	Nahezu vollständig dissoziiert

O. Sackur, Z. physik. Ch. **78**, 557 (1912).

3. Strontiumchlorid, $SrCl_2$, als kryoskopisches Solvens.

$$K = \frac{0,02\,(873 + 273)^2}{25,6} = 103.$$

Gelöste Stoffe	c	$\frac{\Delta c}{c} = K$	
$SrCO_3$	0,18—0,57	109—99	Normale Molekulargröße.
$SrSO_4$	0,32—0,65	97—92	Vielleicht teilweise Polymerie und Ausscheidung fester Lösungen
KCl	0,45—1,12	77 i. M.	
NaCl	0,23—0,87	79	

O. Sackur, l. c. 558.

4. Bariumchlorid, $BaCl_2$ als kryoskop. Solvens.

$$K = \frac{0,02\,(960 + 273)^2}{27,8} \quad 109.$$

Gelöste Stoffe	c	$\frac{\Delta t}{c} = K$	
$BaSO_4$	0,10—0,59	170—107	
$BaCrO_4$............	0,15—0,62	134—108	(O. Sackur, l. c.)
$BaCO_3$	0,36—74	145—97	

Falls die Ionenkonzentration des $BaCl_2$ klein ist, kann die Dissoziation der gelösten gleichionigen Salze mit der Verdünnung rapide zunehmen und hohe Werte (z. B. beim $BaSO_4$) annehmen.

Die Systeme $BaCl_2$—BaF_2, bzw. $SrCl_2$—SrF_2 und $CaCl_2$—CaF_2 hat W. Plato (Z. phys. Ch. **58,** 350 (1907)) untersucht.

5. Mercurichlorid, $HgCl_2$, als Solvens.

Schmelzpunkt 265°. Konstante K = 340 (E. Beckmann, Z. anorg. Ch. **55**, 178 (1907)).

Molekulargrößen von Salzen in $HgCl_2$:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration c
Hg_2Cl_2	471	463—493 i. M. 472	0,163—0,89
Cu_2Cl_2	99	111—129	0,22—0,62
$HgBr_2$............	360	i. M. 421	0,40—2,12
TlCl	239,5	218—233	0,37—1,37
NaCl	58,5	58,2—58,5	0,51—2,00
KCl	74,5	77,3—75,9	0,11—0,29
RbCl	120,5	107—117	0,28—1,16
CsCl	168,1	153—158	0,34—1,13
NH_4Cl	53,4	46—51—54	0,07—0,34

Der allgemeine Eindruck ist hier wohl derjenige, daß die gelösten Salze, vornehmlich die Chloride der Alkalimetalle, in Mercurichlorid als Solvens nicht assoziiert und auch nicht dissoziiert vorkommen, da das osmotisch ermittelte Molekulargewicht innerhalb der Fehlergrenzen auf normale Werte hinweist. Daß diese stärksten binären Elektrolyte in einem salzartigen Solvens undissoziiert sein sollen, erscheint wohl als ausgeschlossen; dann müssen aber in der Schmelze mehrere gleichzeitig verlaufende Reaktionen stattfinden, und zwar etwa Additionen (Solvat- und Komplexbildung) neben Dissoziationen in Ionen, die durch Superposition das scheinbar einfache Molekulargewicht liefern.

Geschmolzenes $HgCl_2$ hat bei 282° die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa = 6 \times 10^{-5}$, ist also wenig jonisiert; nach Foote und Martin (1909) haben aber die in $HgCl_2$ gelösten Alkalihalogenide eine meßbare elektrische Leitfähigkeit, weisen demnach meßbare Ionenkonzentrationen auf. Um eventuell einen Vergleich anzustellen, wollen wir die obigen Angaben von p in Volumina V (enthaltend ein Mol) umrechnen. Hierbei setzen wir die Dichte d = 4,36. Dann erhalten wir annähernd:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	V	i
KCl	74,5	77,3—75,9	15,5—5,89	0,96—0,98
NaCl	58,5	58,2—58,5	2,63—0,67	1,0
CsCl	168,1	153—158	11,3—3,4	1,10—1,06

6. Mercuribromid, $HgBr_2$, als kryoskopisches Solvens.

Schmelzpunkt 235°. Gefrierkonstante K = 367 (E. Beckmann, Z. anorg. Ch. **55**, 178 (1907)).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration c
$HgCl_2$.	271	i. M. 390	0,43—3,18
Hg_2Br_2	560	518—541 i. M. 530	0,45—3,08

Gefrierkonstante $K = 403$ (Guinchant, Compt. rend. **149**, 479 (1909)).

	$M_{theor.}$	$K_{gef.}$	Konzentration c
Hg_2Br_2 .	560	390—431	0,976—3,533
$SbBr_3$	480	345—330	1,670—8,718
NH_4Br	98	342—347	0,664—1,806
KBr ...	119	323—320	0,962—1,905—2,600
AgBr ..	188	272—203	1,14—4,89
TlBr ..	284	285—284	1,68—4,097

$PbBr_2$, LiBr, NaBr und $CaBr_2$ erwiesen sich als unlöslich.

Bemerkenswert ist hier, daß die untersuchten binären und starken Elektrolyte assoziiert erscheinen. Trotzdem wird hier, analog mit dem Solvens $HgCl_2$, eine meßbare Ionenspaltung vorliegen.

7. Mercurijodid, HgJ_2, als kryoskopisches Solvens.

Schmelzpunkt 250°. Konstante $K = 404$ (E. Beckmann, l. c.).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentration c
Hg_2J_2	653,2	i. M. 611	0,65—4,65

Gefrierkonstante $K = 550$ (Guinchant (Compt. rend. **145**, 68 (1907)). $K = \frac{0,02\,(250 + 273)^2}{9,79} = 550.$

	M_{the}	$K_{gef.}$	Konzentration c
PbJ_2	460	565	3,26—6,52
AgJ .	235	530	1,70—6,36
KJ ..	166	535	0,798—2,84
Hg_2J_2	654	540	4,62—9,27

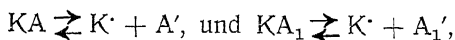
Hier weist die gefundene Konstante ($K = 530—540—565$) auf normale, nichtassoziierte und nichtdissoziierte Molekeln der gelösten Salze hin; nur beim KJ und AgJ läßt sich auf eine beginnende Assoziation der Molekeln schließen. (Gleichzeitig wird Solvat- und Ionenbildung Platz greifen.)

Nach neueren Bestimmungen von E. Beckmann (Z. anorg. Ch. **89**, 167 (1914)) ist die Konstante $K = 550$ zu setzen, und Quecksilberjodür hat $M = Hg_2J_2$, ist also monomolar gelöst.

Über den Dissoziationsgrad von geschmolzenen Salzen[1]).

O. Sackur (1912) brachte durch seine umfangreichen und zuverlässigen Messungen den Nachweis, daß in den geschmolzenen Salzen als kryoskopischen Lösungsmitteln die Gesetze der verdünnten Lösungen bis auf 1-normale Lösungen herab praktisch genau sind. „Gelöste Salze, die mit dem Lösungsmittel ein Ion gemeinsam haben, zeigen in der Regel das normale Molekulargewicht oder geringe, von der Konzentration unabhängige Dissoziation. Diese Tatsachen werden zwanglos durch eine starke Ionenspaltung des Lösungsmittels erklärt. Salze, die mit dem Lösungsmittel kein Ion gemein haben, rufen je nach ihrer Ionenzahl nahezu die doppelte oder dreifache Molekulardepression des Schmelzpunkts hervor.“

Dies läßt sich aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten. Wenn wir als gelöstes Salz KA und als Solvens KA_1 annehmen, dann haben wir

$$KA \rightleftarrows K^{\cdot} + A', \quad \text{und} \quad KA_1 \rightleftarrows K^{\cdot} + A_1',$$

also $\frac{[K^{\cdot}][A']}{[KA]} = \text{konst.}$, und der Dissoziationsgrad $\bar{\alpha} = \frac{[A']}{[KA]}$ des Salzes wird im Hinblick auf den großen Überschuß des Lösungsmittels KA_1 und der in ihm vorhandenen gemeinsamen Ionen $K^{\cdot}$ nur gering und von der Verdünnung nahezu unabhängig sein müssen.

Quantitative und genaue Bestimmungen des Dissoziationsgrades α der gelösten Salze wurden von O. Sackur (Z. physik. Ch. **83**, 297 (1913)) mit Chlorkalium und Chlornatrium als Lösungsmittel und mit Kupferchlorür und Silberchlorid als gelösten Stoffen ausgeführt, wobei eine Meßgenauigkeit der molekularen Schmelzpunktserniedrigung von etwa $\pm 0{,}2^0$ erzielt wurde. Die Schmelzpunktserniedrigung erwies sich innerhalb der Meßgenauigkeit (1%) der Konzentration proportional, selbst wenn man bis zu etwa 1-volumnormalen Lösungen gelangte. Die Dissoziationsgrade sind dann

für CuCl in Chlorkalium KCl:

$$i = (1 + \alpha) = \frac{K_{gef.}}{K_{theor.}} = \frac{29{,}2}{25{,}3} = 1{,}15, \text{ also } \alpha = 0{,}15$$

[1]) Über die „Elektrochemie geschmolzener Salze“ informiert die vortreffliche ältere Monographie von R. Lorenz und F. Kaufler (Bd. XI, I in Bredigs Handbuch, 1909).

für AgCl in Chlorkalium KCl:

$$i = (1 + \alpha) = \frac{K_{gef.}}{K_{theor.}} = \frac{28,0}{25,3} = 1,10, \text{ also } \alpha = 0,10$$

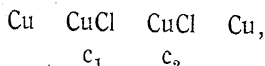
„ CuCl in Chlornatrium NaCl:

$$i = (1 + \alpha) = \frac{K_{gef.}}{K_{theor.}} = \frac{21,0}{18,7}\ 1,12, \text{ also } \alpha = 0,12.$$

Es ergibt sich also, daß der Dissoziationsgrad dieser gelösten Salze CuCl und AgCl

1. von der Verdünnung unabhängig und
2. der Größenordnung nach übereinstimmend einen Wert von etwa 10% besitzt.

Außerdem ermittelte Sackur (l. c.) die elektromot. Kraft EMK der Konzentrationsketten vom Typus

$$\text{Cu} \quad \underset{c_1}{\text{CuCl}} \quad \underset{c_2}{\text{CuCl}} \quad \text{Cu},$$

gelöst in geschmolzenem KCl.

Es ergab sich die Gültigkeit der Nernstschen Formel

$$E = R \cdot T \cdot \ln \frac{\alpha_1 c_1}{\alpha_2 c_2} \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1 \text{ angenommen} \right),$$

und die Differenz der Normalpotentiale des Silbers und Kupfers $(\varepsilon_{Ag} - \varepsilon_{cu})$ betrug in geschmolzenem Chlorkalium $= (\varepsilon_{Ag} - \varepsilon_{cu}) =$ 0,28 Volt. Dieser Wert stimmt überein mit dem entsprechenden Wert in wässerigen Lösungen $(\varepsilon_{Ag} - \varepsilon_{cu}) = 0,29$ Volt (bei Zimmertemperatur), erweist sich also unabhängig vom Lösungsmittel und von der Temperatur.

Unlängst hat nun A. Sachanov (Dissertation, Odessa 1916) den Nachweis geführt, daß auch in fester Form für einzelne Salze die Konzentration der Metalljonen (z. B. in $AgNO_3$) dieselbe ist wie in geschmolzenem Zustande. Falls also für das geschmolzene Silbernitrat $AgNO_3$ der Dissoziationsgrad praktisch = 1 ist, gilt dasselbe auch für das feste Salz.

Schon J. J. van Laar wies auf thermodynamischem Wege (1900) nach, daß für den Fall verdünnter Lösungen die Autodissoziation des Solvens (also des Salzes) für den Zustand des gelösten Salzes nicht in Betracht kommt, wohl aber für konzentrierte Lösungen.

J. J. van Laar vertrat (seit 1900) die Ansicht von der weitgehenden Dissoziation reiner geschmolzener Salze. Für $AgNO_3$ in $NaNO_3$ gelöst wurde aus Schmelzpunktserniedrigungen ein Dissoziationsgrad α = ca. 0,4 berechnet. Da jedoch in den Gemischen

von $AgNO_3$ mit einem Salz mit einem gemeinsamen Ion (NO_3) der Dissoziationsgrad des Silbernitrats herabgedrückt wird, so muß bei dem reinen geschmolzenen $AgNO_3$ jedenfalls $\alpha > 0{,}4$ sein (J. J. van Laar, Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie, 83 (1907)).

Goodwin und Mailey (Phys. Review **25**, Dez. 1907; **26**, Jan. 1908) gelangen auf Grund ihrer ausgedehnten und exakten Untersuchungen über die Leitfähigkeit und Viskosität geschmolzener Salze und Salzgemische (hauptsächlich der Nitrate) zu der Annahme von R. Lorenz, daß in den geschmolzenen Salzen ein hoher Dissoziationsgrad vorhanden ist. Goodwin und Mailey konstatierten den Rückgang des Äquivalentleitvermögens λ beim Mischen von KNO_3 und $NaNO_3$, wobei das Maximum der Differenz (etwa 4%) zwischen beobachteten und berechneten λ-Werten auf die äquimolekularen Mischungen entfällt. Der Effekt des Mischens ist also ein gegenseitiges Zurückdrängen der Ionisation; die Abnahme der Ionengeschwindigkeit kann nicht die Ursache für die Abnahme von λ im Gemisch sein, da die Viskositätsmessungen dartun, daß die Ionengeschwindigkeit in den Gemischen größer ist als in den reinen Salzen.

Goodwin und Mailey (1908) konstatierten in der Reihe der Metallnitrate folgende Molekularvolumina und Molarleitfähigkeiten, die wir auf 340° beziehen:

	KNO_3		$NaNO_3$		$AgNO_3$		$LiNO_3$
Mol.-Volumen $v =$	54,1	$>$	44,9	$\sim$	44,4	$>$	39,7
Mol.-Leitfähigkeit $\lambda =$	34,7	$<$	50,5	$<$	53,4	$>$	51,6

Ferner will ich noch auf eine interessante Reihe derselben Nitrate: Abnahme $\Delta\gamma$ der Dissoziation in Prozenten bei gleichzeitiger Zunahme der Temperatur um 100° hinweisen.

$$KNO_3 < AgNO_3 < NaNO_3 < LiNO_3$$
$$\Delta\gamma = \quad 0 \qquad 4{,}2\% \qquad 6{,}4\% \qquad \text{ca. } 18\%$$

Im Anschluß hieran wollen wir noch anführen, daß G. N. Lewis zusammen mit Lacy versucht haben, die Ionengeschwindigkeit in geschmolzenen Salzen direkt zu messen; sie fanden dieselbe kleiner als beim Wasser. „Der Dissoziationsgrad muß daher enorm viel größer sein als bei allen anderen reinen Flüssigkeiten" (Z. physik. Ch. **56**, 189 (1906)).

Die Ansicht, daß wir in der Schmelze eines binären Salzes, z. B. des Kaliumnitrats, mit einer vollständigen Dissoziation in die einfachen Ionen zu tun haben, kann u. a. aus dem folgenden Grunde nicht zutreffend sein: für alle diese Salze weisen die heutigen Methoden

auf eine Polymerie der Molekeln im flüssigen Zustande hin. Da nun tatsächlich, auf Grund der elektrolytischen und elektrischen Untersuchungen, Ionenspaltung vorliegt, so muß sogar in der Schmelze eines einzigen Salzes eine Reihe verschiedenartiger Molekeln, d. h. verscheiden assoziierter Molekeln und vermutlich auch komplexer Ionen (oder Solvaten, analog wie in den Lösungen) vorhanden sein (vgl. S. 73).

Aus dem gesamten Verhalten der einfachen Salze als Solventien oder als gelöste Stoffe können wir dann, im Falle der Annahme einer weitgehenden Dissoziation beider Komponenten der Lösung, schließen, daß die binären und ternären Salze der Alkalien und alkalischen Erden eine sehr erhebliche Dielektrizitätskonstante besitzen müssen.

Zu der Frage der Ionenspaltung in geschmolzenen Salzen sind in letzter Zeit weitere Beiträge geliefert worden. Eine eingehende kritische Beleuchtung hat R. Lorenz in seinem Buch „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit“ (Leipzig 1922, S. 265—281) gegeben; er neigt dazu, eine vollständige Dissoziation als wahrscheinlich anzunehmen[1]. Ghosh (Journ. Chem. Soc. **117**, 824 (1920)) nimmt eine totale Dissoziation an und führt die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur nur auf die Änderung der Ionengeschwindigkeit zurück. Aus der Größe der Molekular-Refraktion des geschmolzenen Natriumnitrats $NaNO_3$ bei $t = 440^0$ schloß G. Meyer (Z. f. Elektroch. **28**, 23 (1922)), daß rund $62^0/_0$ des Salzes in Ionen gespalten sind. A. J. Rabinowitsch (Z. physik. Ch. **99**, 417 (1921)) untersuchte das Salz $AgTl(NO_3)_2$ bei 100^0 für Konzentrationen bis zu 100% hinauf, also bis zum flüssigen überkühlten Zustand; die Frage des Dissoziationsgrades bzw. des numerischen Wertes desselben läßt er unentschieden. Im Anschlusse hieran wollen wir auf die Untersuchungen von A. Günther-Schulze (Z. f. Elektroch. **26**, 472 (1920)) hinweisen; hier wurden die Dissoziationsverhältnisse im (festen) Permutit untersucht, und es ergab sich, daß die Dissoziationsverhältnisse von Kalium- und Lithiumpermutit annähernd die gleichen sind, wie diejenigen ähnlicher Salze in Wasser. Andererseits ergeben die Untersuchungen von C. Tubandt und Mitarbeitern (Z. anorg. Ch. **115**, 105 (1921); **117**, 1 (1921)), daß in festen kristallisierten Verbindungen, z. B. in Schwefelsilber, die elektrolytische Leitung durch die positiven Ionen bewirkt wird, während die Anionen an der Leitung nicht teilnehmen.

---

[1]) Auch K. Arndt (Berl. Ber. **40**, 2937 (1907)) und W. Plato (s. o.) nahmen eine vollständige Dissoziation an.

III. Gruppe der Elemente.

Hier ist nur Aluminiumbromid als Solvens eingehender untersucht worden.

Aluminiumbromid, $AlBr_3$, als kryoskopisches Solvens.

Iw. Kablukoff (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 485 (1908)) hat das Aluminiumbromid für die Zwecke der Kryoskopie zugänglich gemacht, indem er die latente Schmelzwärme w = 10,47 (bei 96°) und daraus die Gefrierkonstante ermittelte. Es ist hiernach K = 272; dieser Wert wurde durch Messungen der Depressionen mit Hilfe von $SnBr_4$ in $AlBr_3$ kontrolliert und führte zu K = 279. — Dichte des Aluminiumbromids = 3,01 bei 25,4° (W. Biltz, Z. anorg. Ch. **121**, 261 (1922)). Neuerdings hat W. Izbekow (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1792 (1913)) diese Untersuchungen fortgeführt. Er nahm K = 268 an und bestimmte folgende Körper:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	c	
$AlCl_3$	133,5	125—133	0,50—2,53	Nichtelektrolyte (Halbelektrolyte)
AlJ_3	408	400—409	1,43—6,66	
CBr_4..........	332	329—331	1,30—6,26	
$AsBr_3$.........	315	327—331	2,01—6,65	
S_8	256	249—250	0,86—1,09	
$SnBr_4$	normal (s. o. Kablukoff).			
$HgBr_2$	360	346—500	0,18—4,05	Elektrolyte
$SbBr_3$	360	377—825	1,62—12,96	
$BiBr_3$	448	450—1677	0,89—10,57	
$CdBr_2$ (wenig lösl.)	272	259	0,22	
PBr_3	271	312—310	1,42—5,65	
$ZnBr_2$	225	215—220	2,93—8,12	

Die erste Gruppe (Nichtelektrolyte) weist durchschnittlich normale Molekeln auf[1]); die zweite (Elektrolyte) zeigt nun meistenteils nicht eine Dissoziation an, indem die gefundenen Molekulargewichte mehr oder weniger unterhalb der normalen Werte liegen, sondern kennzeichnet sich durch eine Tendenz zur Polymerie; daneben können auch feste Lösungen sich bilden, wodurch ja ebenfalls eine zu geringe Depression und damit zu große M-Werte herbeigeführt werden würden. Nur diese komplexen Salzmolekeln sind Stromleiter. Es ist jedoch hervorzuheben, daß Zinkbromid, $ZnBr_2$, keine Assoziation zeigt und trotzdem als Elektrolyt sich analog dem Quecksilberjodid, $HgBr_2$, verhalten soll, — also können es nicht (wie

[1]) Das Gelöste hat hier ein gemeinsames Ion mit dem Solvens (s. I u. II).

Izbekow es annimmt) die assoziierten Molekeln allein sein, welche die Stromleitung vermitteln. Außerdem haben J. Kendall, E. D. Crittenden und H. K. Miller (J. Amer. Chem. Soc. **45,** 963 (1923)) durch Schmelzpunktskurven an Lösungen von typischen binären und ternären Salzen MX und MX_2 in Aluminiumbromid die Existenz zahlreicher Molekularverbindungen (oder Solvate) nachweisen können.

IV. Gruppe der Elemente.

Die vierte Elementengruppe ist sowohl durch das geringe Lösungsvermögen, als auch durch die geringe dissoziierende Kraft anorganischen Elektrolyten gegenüber gekennzeichnet.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs, z. B. CO_2, CS_2, CCl_4, $(CN)_2$, $COCl_2$, sind Medien, deren Dielektrizitätskonstante dem Minimalwert für Flüssigkeiten $\varepsilon = 2$ sich nähert; ebenso verhält sich $SiCl_4$ und $SnCl_4$:

	$\varepsilon =$		
CO_2 ..	1,58	$COCl_2$	2 (?)
CS_2 ..	2,64	$SiCl_4$	2,4
CCl_4 ..	2,18	$SnCl_4$	3,2
$(CN)_2$	2,52		

Hier liegt also eine Gruppe von Medien vor, die als Lösungsmittel für Elektrolyte nur sehr wenig zugänglich sind. Trotzdem sie im allgemeinen zu den schlechtesten Ionisatoren zählen, geben sie andererseits (namentlich $SnCl_4$ und $SnBr_4$ als Solventien) eine Reihe von Anomalien, welche wir am ehesten durch chemische Einwirkung des Solvens (Solvolyse) auf die gelösten Stoffe deuten können.

1. In Phosgen, $COCl_2$, ermittelte E. Beckmann (Z. anorg. Ch. **55**, 372 (1907)) die Molekulargrößen anorganischer Verbindungen und organischer Säuren. Experimentell gefunden: K = 29.

Siedep. = 8,2°, Dichte $d_{82} = 1,42$

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Konzentrat. c
Jod, J_2 ...	254	279—255	0,48—0,76
JCl_3	233,4	238—229	0,43—0,80
$AsCl_3$	181,4	189—194	3,89—11,10
$SbCl_3$	226,4	242—255	0,60—3,04
$SbCl_5$	297,3	332—314	1,17—3,41
S_2Cl_2	134,9	131—136	1,53—2,97
CH_3COOH	60	124—123	0,46—1,44
C_6H_5COOH	122	208—232	0,84—2,12

Die disgregierende Kraft des Phosgens ist derart gering, daß selbst Stoffe wie $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$ in ihm noch partiell polymerisiert vorkommen. Organische Säuren, z. B. Essig- und Benzoesäure, erscheinen bimolekular, ihre Anhydride dagegen monomolekular.

2. Schwefelkohlenstoff, CS_2.

Die ebullioskopische Konstante des bei 46,25⁰ siedenden Schwefelkohlenstoffs wurde zu $K = 23,7$ experimentell gefunden (Beckmann; s. a. v. Unruh und Erdmann, Z. anorg. Ch. **32**, 413 (1902)).

Da die latente Verdampfungswärme λ schwankend angegeben

	M_{the}	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentration c
$POCl_3$[1]	153,5	214—239	1,8—5,7
$AlBr_3$[2]	267	539—545	0,6—3,7
AlJ_3[2]	407,7	808—826	1,5—4,3
$(AlBr_3 \cdot C_6H_5SO_2Cl)_2$[2]	887,0	i. M. 891	1,0—3,7
$(AlBr_3 \cdot C_6H_5NO_2)_2$[2]	780,1	i. M. 790	0,8—3,0
PBr_5[3]	430,8	Ist vollständig zerfallen in $PBr_3 + Br_2$	
AsJ_3[4]	455,7	466—442	21,7—12,4[4]
SbJ_3[4]	501	495—462	7,06—4,9[4]
Berylliumacetylacetonat[5]	207	225—233	1,5—2,2
Scandiumacetylacetonat[5]	342	339—358	2,4—5,5
Thoriumacetylaceton, $Th(Ac)_4$[6]	628	662—666	1,6—9,7
Praseodymacetylaceton, $[Pr(Ac)_3]_2$[6]	874	820	1,8
Samariumacetylaceton, $[Sm(Ac)_3]_2$[6]	894	831	2,0
Aluminiumacetylaceton, $AlAc_3$[6]	324	301—328	2,4—4,7
Basen:			
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$[7]	169	176	4,74
,, ,, [7]	169	167	5,64
Säuren:			
C_6H_5COOH[8]	122	237—273	1,87—9,09
[7]	122	249	7,54

[1]) Oddo und Serra, Gazz. chim. **29**, II, 318 (1899).

[2]) Kohler, Amer. Chem. Journ. **24**, 385 (1900).

[3]) Kastle und Beatty, Amer. Chem. Journ. **21**, 392 (1899).

[4]) Turner, Journ. Chem. Soc. **99**, 905 (1911). Benutzte Siedekonst. $K = 23,5$. Die Konzentration war hier m Mole in 100 g Solvens.

[5]) W. Biltz, Z. anorg. Ch. **82**, 438 (1913). $K = 23,5$.

[6]) W. Biltz, Lieb. Ann. **331**, 338 ff. (1904).

[7]) W. Landsberger, Z. anorg. Ch. **17**, 432 (1898).

[8]) Beckmann, Z. phys. Ch. **6**, 448 (1890); Riiber, Berl. Ber. **34**, 1060 (1901).

wird ($\lambda = 83{,}8$—$86{,}67$), so berechnet sich theoretisch nach van't Hoff $K = \frac{0{,}02\ T^2}{\lambda} = 24{,}1$—$23{,}3$. Aus der spezifischen Kohäsion a^2 berechnete Walden (Z. physik. Ch. **65**, 277 (1908)) die Konstante $K = \frac{0{,}0043\ T^2}{a^2} = 24{,}3$.

Aus dem vorstehenden spärlichen Beobachtungsmaterial ist zu entnehmen, daß salzartige Verbindungen in Schwefelkohlenstoff 1. polymer gelöst erscheinen, und zwar bimolekular, z. B. $(AlBr_3)_2$, $(AlJ_3)_2$, ähnlich auch die Acetylacetonate des Samariums und Praseodyms, während die Acetylacetonate des Be, Th und Al monomer gelöst sind, — die Polymerie des Phosphoroxychlorids erscheint uns zweifelhaft (vgl. Benzollösungen), teils wegen der Flüchtigkeit, teils wegen der Verunreinigungen dieses Körpers (vgl. $POCl_3$ als Solvens); 2. eine geringe Dissoziation erfahren, z. B. AsJ_3 und SbJ_3, — diese möchten wir teils auf einen zu kleinen K-Wert, teils auf Solvatbildung zurückführen (Abnahme des Molargewichts mit steigender Konzentration!); einer totalen Dissoziation (Solvolyse) unterliegen z. B. $PBr_5 \rightarrow PBr_3 + Br_2$. Die Karbonsäuren sind polymer gelöst, x ist annähernd 2.

Binäre typische Salze. Das Verhalten einfacher starker Salze ist aus folgenden Versuchen von P. Walden (Bull. Acad. Sc., St. Petersburg, **1915**, 247; Z. physik. Ch. **94**, 340 (1920)) ersichtlich. Das Solvens war mit Hg und $(P_2O_5)_2$ behandelt und fraktioniert worden. Siedekonstante $K = 23{,}7$; Dichte $d_{46/4} = 1{,}223$ (Schiff).

Triamylammoniumpikrat, $N(C_5H_{11})_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. $M = 456{,}6$.

c		Δ t		$M_{ber.}$
1,62	1,11	+0,080°	0,015	1750
2,73		0,095°		5700
3,69	0,96	0,099°	0,004	11700
4,68	0,99	0,101°	0,004	

$N(C_5H_{11})_3 \cdot HSCN$. $M = 286{,}6$.

		Siedetemperatur	Δ t
I. Probe	1,93	2,056°	0,083°
	2,74	2,055°	0,082°
	3,71	2,057°	0,084°

	c	Siede-temperatur	Δt
II. Probe	3,21	1,896°	0,081°
	5,56	1,897°	0,082°
	8,23	1,895°	0,080°
	10,86	1,895°	0,080°
	13,70	1,899°	0,084°

Nach der ersten Zugabe (II) bleibt der Siedepunkt konstant, selbst wenn 13,70 g Substanz auf 100 g Solvens hinzugefügt werden.

Das Lösungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs den Ammoniumsalzen vom Typus $N(R)_4J$ gegenüber ist äußerst gering; es erwiesen sich nur einige wenige Salze als genügend löslich. Das Verhalten derselben ist aber abnorm, es schließt sich demjenigen an, das für den kolloiden Zustand charakteristisch ist, z. B. (vgl. auch S. 85):

Tannin in CH_3COOH[1]).

c	Δt (kryoskop.)	$M_{gef.}$
1,04	0,05°	—
4,20	0,16°	(1024)
9,47	0,20°	(1847)
12,09	0,26°	(1813)
23,57	0,28°	(3280)

Metastyrol $(C_8H_8)_x$ in CCl_4[2]).

Auf 21,3 g CCl_4 p	Δt (ebulliosk.)
0,3297	+0,005°
0,7097	±0,000°

Stearinsaures Kali in H_2O[3]).

Auf 30 g H_2O p	Siedepunkt	t Δ (ebulliosk.)
	2,434°	
+0,2775	2,438°	+0,004°
+0,4645	2,441°	+0,003°
+0,769	2,448°	+0,007°
+1,127	2,446°	—0,0002°
+1,178	2,449°	+0,003°

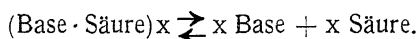
[1]) Paternò und Salimei, Koll.-Zeitschr. **13**, 86 (1913).
[2]) Stobbe und Posnjak, Lieb. Ann. **371**, 265 (1909).
[3]) F. Krafft, Berl. Ber. **32**, 1590 (1899).

Stellen nun die obigen Ammoniumsalze in ihrem Zustande das eine Extrem dar, indem der Schwefelkohlenstoff beim Auflösen sie nicht bis zum molekulardispersen, sondern nur bis zum kolloiddispersen Zustande zu zerteilen vermag, so ergeben die nachstehenden Salze das andere Extrem, die Spaltung des Salzes in seine (monomolekularen) Komponenten.

In Schwefelkohlenstoff (Walden).

$M_{theor.}$	$M_{gef.}$		
p-Toluidin-Chloracetat, $CH_2ClCOOH \cdot C_6H_4(CH_3)NH_2$			
201,6	103,1	80	1,90
Anilin-Salizylat, $C_6H_4(OH)COOH \cdot C_6H_5NH_2$			
231	113,4—134,7	65—14,5	2,03—1,72

Da die Lösungen praktisch keine elektrische Leitfähigkeit zeigen, so ist keine Ionenspaltung anzunehmen. Es ist dann an eine nahezu vollständige Solvolyse (vielleicht mit Solvatbildung) zu denken:

$$(\text{Base} \cdot \text{Säure})x \rightleftarrows x\ \text{Base} + x\ \text{Säure}.$$

3. Zinntetrachlorid[1]), $SnCl_4$.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{22} = 3{,}2$. E. Beckmann (Z. anorg. Ch. **51**, 108 (1906)) ermittelte die Siedekonstante $K = 94{,}3$ bei $114{,}5^0$ und mit ihrer Hilfe nachstehende Molekulargrößen:

	M_{the}	$M_{gef.}$		$i = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}}$
SnJ_4	625,9	198—194	1,25—4,14	3,2
SbJ_3	500,6	156—158	1,38—3,88	3,2
AsJ_3..........	455,6	166—164	1,16—4,12	2,8

Schwefel, rhombisch und plastisch gab $M = 239—260$, also $= S_8$.

Es treten uns hier ganz abnorme Phänomene entgegen. Anstatt der normalen oder polymeren Molekeln, die wir auf Grund des geringen ε-Wertes erwarten, begegnen wir in diesem Solvens einer mit der Konzentration nur wenig veränderlichen enormen Spaltung (Solvolyse), da $i > 2{,}8$ sich ergibt. Die Anzahl der aktiven Molekeln hat sich also beim Lösen (bei $114{,}5^0$) etwa verdreifacht. Es liegt wohl nahe, an eine

---

[1]) In Zinntetrachlorid bestimmte E. Beckmann (Z. anorg. Ch. 51, 113 (1906)) das Molekulargewicht von Schwefel $= S_8$.

stufenweise Wechselwirkung (Austausch der Halogene) zwischen Lösungsmittel und Gelöstem unter Neubildung von Molekeln zu denken. Vermutlich ist die Konstante zu klein; theoretisch ist $K = \frac{0,02\,T^2}{\lambda} = \frac{0,02\,(114,5 + 273)^2}{30,5} = 97,7.$

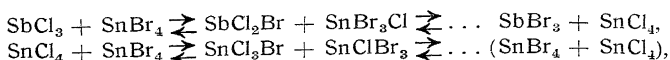
4. Zinnbromid, $SnBr_4$

lieferte folgende Werte, wobei der Schmelzpunkt 29,45° und die Gefrierpunkt-Konstante = 280 war:

	M_{the}	$M_{gef.}$	Dissoziation i_k	Assoziat. $\frac{1}{i_k}$
$SnCl_4$[1]......	260	165—184	1,58—1,41	
SnJ_4[1]	625,5	511—528	1,22—1,18	
$SbCl_3$[2]	226,4	113	2,0	
$SbBr_3$[2]	360	360	1,0	1,0
CH_3COOH[1])	60	128—226		2,1—3,8
CH_3OH[1] ...	32	66		2,1

Hiernach scheint Zinntetrabromid organische hydroxylhaltige Körper (Säuren, Alkohole) in stark assoziierter Form zu lösen. Die Essigsäuremolekel ist zwei- bis vierfach, der Methylalkohol bimolekular, — dagegen weisen die i_k-Werte für die anorganischen Chloride und Jodide eine sehr starke Dissoziation auf, während das Bromid, $SbBr_3$, mit dem normalen Molekulargewicht existiert. Wir haben sicherlich keine oder nur eine geringfügige Dissoziation in Ionen in diesem Fall anzunehmen: 1. das analoge Zinntetrachlorid ist ein Isolator und ionisiert kaum (Walden[3]), wir dürfen daher unmöglich für das Zinntetrabromid eine so große dissoziierende Kraft voraussetzen, wie die i_k-Werte sie angeben, — die Dielektrizitätskonstante wird um 4—5 schwanken; 2. es ist nicht möglich, daß das einen so schwachen Salzcharakter aufweisende Antimontrichlorid bis zu 100% ionisiert sein soll; 3. das Verhalten des Antimontribromids legt es uns nahe, die Ursache für die hohen i-Werte bei den Chloriden und Jodiden in einer chemischen Wechselwirkung zu suchen, die zur Bildung neuer Molekeln führt, z. B.

[1]) F. Garelli, Gazz. chim. **28**, II, 258 (1898).
[2]) Tolloczko, Bull. Acad. des Sciences, Cracovie (Januar 1901).
[3]) Walden, Z. anorg. Ch. **25**, 218 (1900); **29**, 372 (1902).

$$SbCl_3 + SnBr_4 \rightleftarrows SbCl_2Br + SnBr_3Cl \rightleftarrows \ldots\; SbBr_3 + SnCl_4,$$
$$SnCl_4 + SnBr_4 \rightleftarrows SnCl_3Br + SnClBr_3 \rightleftarrows \ldots\; (SnBr_4 + SnCl_4),$$

und analog für SnJ_4.

Eine Molekel des Gelösten gibt also leicht durch partielle Umsetzung mit dem Solvens 1—2 Molekeln, daher i = 1—2.

V. Gruppe der Elemente.

In dieser Gruppe haben wir die Lösungsmittel: Stickstoffperoxyd N_2O_4, Ammoniak NH_3, Phosphortrichlorid PCl_3, Arsentrichlorid und -tribromid, Antimontrichlorid und -tribromid, Phosphoroxychlorid und Wismutchlorid. Nach dem Minimum der dissoziierenden Kraft in der IV. Gruppe tritt hier wieder ein Anstieg ein: neben dem nichtdissoziierenden N_2O_4 haben wir in der Salpetersäure, HNO_3, entschieden eines der besten Lösungs- und Ionisierungsmittel vor uns; flüssiges Ammoniak und Hydrazin, PCl_3 und $POCl_3$ sind eigenartige Solventien, auch Phosphorsäure, H_3PO_4, wäre ein vorzügliches Ionisierungs- und interessantes Lösungsmittel.

1. Flüssiges Ammoniak, NH_3.

Dielektrizitätskonstante ε = 16,2—22—23. — Dieses Solvens ist zuerst von Franklin und Kraus (Amer. Chem. Journ. **20**, 836 (1898); s. a. **21**, 8 (1899)) zu Molekulargewichtsbestimmungen herangezogen worden. Der Siedepunkt ist = —33,5°, die Dichte beim Siedepunkte $d_{-33,5} = 0,675$. Für die Siedekonstante wurde empirisch im Mittel K = 3,4 gefunden; mit ihrer Hilfe sind die nachstehenden Molekulargewichte ermittelt worden. Sie stimmt überein mit der theoretisch berechneten; die latente Verdampfungswärme wurde von Franklin und Kraus (Journ. Phys. Chem. **11**, 556 (1907)) λ = 341 Kal. gefunden. Demnach ist die Siedekonstante nach van't Hoffs Gleichung $K = \frac{0,02\, T^2}{\lambda} = \frac{0,02\,(239,5)^2}{341.} = \mathbf{3,37}$.

Franklin und Kraus ermittelten die K-Werte mit einzelnen organischen wie auch anorganischen Salzen. Wenn wir die Siedepunktskonstante K = 3,4 einsetzen, erhalten wir die nachstehenden Molekulargewichte:

	M_{the}	M_g	Zugehörige Konzentration c	Dissoziat. i_g	Assoziation $\frac{1}{i} = \frac{M_{gef.}}{M_{the}}$
KJ ...	166	340—151—96	1,6-11,3-56,4	0,49—1,73	2,05—0,58
$NaNO_3$	85	121—55	1,5—41,3 v=8,4—0,3	0,70—1,55	1,4—0,65
NH_4NO_3........	80	73—52	1,9—32,1	1,1—1,54	
CH_3COONa	82	66—121	0,27—3,3	1,24—0,68	0,80—1,5
Metallisches Natrium, Na .	23	39—53	0,8—5,5		1,7—2,3
Metallisches .... Lithium, Li...	7	30—17	0,36—3,2		4,3—2,4
Essigsäure, CH_3COOH ...	60	93—122	2,0—15,4		1,6—2,05
Benzol, C_6H_6 ...	78	127—127	5,0—10,2		1,6
Anilin, $C_6H_5NH_2$	93	annähernd	3,17-10,2-32,6		0,94-1,0-1,09
Pyridin, C_5H_5N .	79	normal	1,2-8,8-32		1,04-1,04-1,38

Ammoniak als ebullioskopisches Lösungsmittel (mit relativ geringer Dielektr.-Konstante) zeigt alle typischen Eigenschaften mäßig starker Ionisierungsmittel, und zwar:

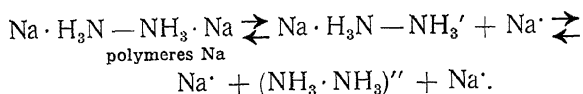
1. Salze und Säuren (Karbonsäuren) sind polymer gelöst; vgl. KJ, $NaNO_3$, NH_4NO_3 in verdünnten Lösungen;
2. in größeren Konzentrationen tritt die Solvatbildung zutage (vgl. dieselben Salze), da die Scheindissoziation um so mehr wächst, je geringer die Verdünnung wird;
3. auch Ionenspaltung wird in größeren Verdünnungen bemerkbar, doch ist sie im Hinblick auf die geringen v-Werte gering (vgl. CH_3COONa, CH_3COOH bzw. CH_3COONH_4);
4. die Basen sind monomolekular gelöst.

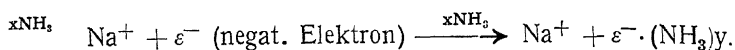
Neuere genaue Untersuchungen von Kraus (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 653, 1197 (1908)) ergaben für metallisches Natrium folgende Molekulargrößen: Na = 23

$$\text{bei } v = 0{,}834 \rightarrow 5 \rightarrow 8 \rightarrow 13{,}5$$
$$\text{gefundenes } M = 32 \rightarrow 25 \rightarrow 23{,}4 \rightarrow 21{,}6$$

Ausgehend von teilweise polymerisierten Molekeln $(Na)_x$ gelangen wir durch das Gebiet der normalen einfachen Molekeln bei etwa 0,1-normalen Lösungen (v = 8) Na zu scheinbar dissoziierten Elementarmolekeln. Dieses Verhalten legt den Gedanken nahe, daß in verdünnten Lösungen das gelöste Na in seiner Salzverbindung mit dem

Ammoniak Ionen aussendet und dadurch den osmotischen Druck erhöht. Da flüssiges Ammoniak assoziiert ist, so kann man vielleicht folgende Reaktionsverhältnisse diskutieren[1]):

$$\underset{\text{polymeres Na}}{Na \cdot H_3N - NH_3 \cdot Na} \rightleftarrows Na \cdot H_3N - NH_3' + Na^{\cdot} \rightleftarrows$$
$$Na^{\cdot} + (NH_3 \cdot NH_3)'' + Na^{\cdot}.$$

Nach Ch. A. Kraus sind Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem NH_3 gute Stromleiter, die dem folgenden Dissoziationsgleichgewicht entsprechen:

$$\overset{xNH_3}{} \quad Na^+ + \varepsilon^- \text{ (negat. Elektron)} \xrightarrow{xNH_3} Na^+ + \varepsilon^- \cdot (NH_3)y.$$

2. Stickstoffperoxyd, N_2O_4, als Lösungsmittel.

Schmelzpunkt $-10{,}14^0$ (W. Ramsay). Dieses Solvens hat eine sehr geringe Dielektrizitätskonstante, und zwar $\varepsilon = 2{,}56$ (15^0) bzw. 2,6 (-40^0) (Schlundt).

Sein Dissoziationsvermögen wird demnach analog demjenigen des Benzols, Chlorkohlenstoffs und Cyans sein. Wir haben daher hinsichtlich des Verhaltens von Säuren, Basen und Salzen hier das gleiche Bild zu erwarten, wie z. B. in Benzollösungen.

Das Versuchsmaterial ist leider einseitig. W. Ramsay (Z. physik. Ch. **5**, 221 (1890)) ermittelte mit Hilfe von Chloroform und Chlorbenzol die Gefrierpunktskonstante $K = 41$.

Molekulargewichte in Stickstoffperoxyd, N_2O_4.

Aus den kryoskopischen Messungen von Bruni und Berti (Gazz. chim. **30**, II, 151 (1900)) zitieren wir folgende Daten:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentrat. c	Assoziation $\frac{M_{gef.}}{M_{theor.}}$
Salpetersäure, HNO_3	63	82,6—89,6	0,7—3,5	1,3—1,4
Essigsäure, CH_3COOH	60	194—178	0,28—2,25	3,2—3,0
Trichloressigsäure, CCl_3COOH	163,5	258—290	1,0—2,0	1,6—1,8
Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ ..	229	218—237	0,6—2,1	0,95—1,04
Stickstofftrioxyd, N_2O_3	76	81 (93)	1,5—3,5	$\gg 1$ (W. Ramsay)

[1]) Nach Dampfdruck- und Siedepunktsmessungen von A. Joannis (Compt. rend **115**, 820 (1892)) ist Na-Ammonium und K-Ammonium bimolekular gelöst, also $(NaNH_3)_2$ und $(KNH_3)_2$.

Analoge Daten erhielten Frankland und Farmer (J. Chem. Soc. **79**, 1366 (1901)) nach der ebullioskopischen Methode. Siedepunkt = 22°. Ebullioskopische Konstante K = 13,7.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentrat. c	Assoziation $\frac{M_{gef.}}{M_{theor.}}$
Essigsäure, CH_3COOH	60	122	2,8	2,0
Tribromessigsäure, CBr_3COOH	297	552—606	0,9—3,8	1,9—2,06
Trichlorbuttersäure	191,5	233—281	0,85—7,0	1,2—1,5
Benzoesäure, C_6H_5COOH	122	209—228	2,5—9,3	1,7—1,87
o-Toluylsäure, $C_6H_4(CH_3)COOH$	136	200—242	0,4—8,2	1,5—1,8
Pikrinsäure	229	219—257	2,3—10,5	0,95—1,12

Aus den vorliegenden Zahlen erkennen wir, daß 1. sämtliche untersuchten Säuren sowohl beim Gefrierpunkt des N_2O_4 (—10,95°), als auch beim Siedepunkt (= 21,6°) polymerisiert sind, 2. die Polymerie mit zunehmender Konzentration wächst, 3. während der Assoziationsgrad bei den Nitrosäuren (HNO_3 und Pikrinsäure) am geringsten ist, d. h. etwas größer als 1 beträgt, schwankt er bei den Karbonsäuren um 2 und 4. Da —nach Frankland und Farmer sowie nach meinen Messungen — die in N_2O_4 gelösten Stoffe den Strom nicht leiten, so sind die für Pikrinsäure erhaltenen kleineren Molekulargewichte (218 resp. 219 gegen 229) nicht auf eine etwaige elektrolytische Dissoziation zu setzen, eher ist die Bildung von Solvaten (neben Polymerie) anzunehmen.

3. Molekulargrößen in Phosphortrichlorid, PCl_3.

Dielektrizitätskonstante = 3,7 (Schlundt), 4,7 (Walden). Nach der Siedemethode (K = 46,6 bei 74,5—75°) ermittelte E. Beckmann (Z. anorg. Ch. **51**, 111 (1906)) das Molekulargewicht folgender Stoffe:

	M_{the}	$M_{gef.}$	
SnJ_4	625,9	515—552	3,1—9,96
SbJ_3	500,6	186—325	1,68—5,35
AsJ_3	455,58	183—230	1,32—3,60

4. Arsentrichlorid, $AsCl_3$.

Siedepunkt 129,5—130°. Dielektrizitätskonstante des flüssigen $AsCl_3$ 12,6 (Schlundt). E. Beckmann (Z. anorg. Ch. **51**, 109 (1906)) ermittelte nach der Siedemethode (K = 72,5) folgende Molekulargrößen:

	M_{the}	$M_{gef.}$	
SnJ_4	625,9	288—280	1,56—5,65
SbJ_3	500,6	161—167	0,74—5,13
AsJ_3	455,6	186—198	1,97—7,14

Für Schwefel $(S_2)x$, wurde $= S_8$ gefunden, und zwar für rhombischen $M = 270$, monoklinen $M = 240—256$ (!).

5. Arsentribromid als Lösungsmittel.

Schmelzpunkt 30,3⁰ (Garelli), 31,0⁰ (Walden). Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{35} = 8{,}83$ (Schlundt). Gefrierkonstante = 194,2 (Garelli), 206 (Tolloczko), 189 (Walden), 185 (Puschin und Krieger, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 559 (1914)). Kryoskopisch ermittelte Walden (Z. anorg. Ch. **29**, 377 (1901)) folgende Werte[1]):

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentrat.	Dissoziation i_k	Assoziation $x = \frac{1}{i_k}$
SnJ_4	625,9	286—332	0,5—8,7	2,2—1,9	—
$SbCl_3$	226,35	441—582	0,3—5,1	—	1,9—2,6
SbJ_3	500,55	1667—4690	0,8—7,0	—	3,3—9,4
$FeCl_3$	162,36	143	0,13	1,13	—

6. Antimontrichlorid, $SbCl_3$.

Schmelzpunkt 73,2⁰ (Tolloczko), 72⁰ (E. Beckmann). Gefrierpunktskonstante = 184 (T., B.). Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 33{,}2$ (Schlundt).

	M_{the}	$M_{gef.}$	c in 100 g Solvens		$x =$ ·
A.					
KCl ..	74,6	47—81	0,072—2,28	1,59—0,92	
KBr .	119	65—88,4	0,2—1,6	1,83—1,35	
$HgCl_2$.	271,2	231—320	0,44—2,7	1,17—0,85	0,89—1,18
$AsCl_3$	181,5	188—273	0,42—8,8	—	1,03—1,50
$AsBr_3$.	315	219—226	1,8—6,8	1,44—1,40	
AsJ_3..	455,6	133,5—152	0,8—7,2	3,4—3,0	
$SbBr_3$	360	529—581	1,28—9,2		1,47—1,61
$BiCl_3$.	zeigt eine Temperaturerhöhung!				
$SnCl_4$	260,3	541—465	0,82—6,8		2,08—1,80

Tolloczko, l. c.

[1]) Vgl. auch Tolloczko (Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie (Janvier 1901)); Z. physik. Ch. **30**, 705 (1899)) und Garelli und Bassani (Chem. Zentralbl. 1901, I, 1261).

	M_{the}	$M_{gef.}$	c in 100 g Solvens		$x = \frac{}{i}$
B.					
SnJ_4	625,9	176—197	1,38—3,14	3,6—3,2	
SbJ_3	500,6	226—232	0,81—4,41	2,2—2 2	
AsJ_3.....	455,6	131—140	0,84—3,01	3,5—3,3	
As_2O_3 ...	198	113—238	0,59—3,01	1,7—0,8	

E. Beckmann, Z. anorg. Ch. **51**, 111 (1906).

Für Chlorkalium, KCl, wollen wir die Daten Tolloczkos (1901) umrechnen und ausführlicher mitteilen. (Dichte des geschmolzenen $SbCl_3$ bei 73° $d_{73} = 2,68$ gesetzt.)

		V	M	
I. Serie........ KCl	0,072	38,65	47,4	1,57
	0,278	10,0	56	1,33
	0,714	3,9	64	1,17
	1,425	1,95	73	1,02
	1,88	1,48	77	0,97
	2,28	1,22	81	0,92
II. Serie (1899)	0,24	11,6	67	1,27
	0,45	6,2	—	1,21
	0,99	2,8	—	1,13
Ferner KBr .	0,2	22,2	—	1,69
	0,6	7,4	—	1,63
	0,9	4,9	—	1,55
	1,6	2,8	—	1,34

7. Antimontribromid, $SbBr_3$.

Schmelzpunkt = 94,6°. K = 266 (Garelli). Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 20,9$ (Schlundt).

In Antimontribromid, $SbBr_3$, geben nach Tolloczko (l. c.; vgl. auch Garelli und Bassani, l. c.):

$SbCl_3$ — normale Molargröße
(nach Garelli jedoch feste Lösungen),
$AsBr_3$ — ein erhöhtes Molekulargewicht,
$SnBr_4$ — ein erhöhtes Molekulargewicht,
AsJ_3 — ein vermindertes Molekulargewicht
und $BiBr_3$ — eine Erhöhung des Gefrierpunktes.

8. Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, als kryoskopisches Solvens.

Schmelzpunkt −6°. Kryoskopische Konstante K = 175 (E. Beckmann, Z. anorg. Ch. **55**, 185 (1907)). Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 3{,}78$ (Schlundt).

	M_{the}	$M_{gef.}$	
SbJ_3	499	i. M. 154	0,69—2,24
SnJ_4	624	i. M. 220	1,06—3,96

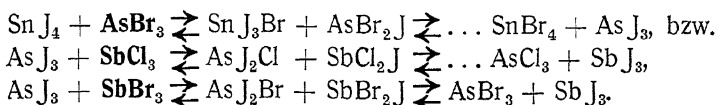
Wie aus dem Folgenden zu ersehen, ist dieses Präparat unzulänglich gewesen.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$. Schmelzpunkt +2,92 bis +3,0°. Kryoskopische Konstante im Mittel = 185 (E. Moles, Z. physik. Ch. **90**, 70 (1915)).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	c	
Chlor, Cl_2 .	70,90	i. M. 76,3	0,59—2,32	
Brom, Br_2 .	159,8	150,8—160,8	1,039—3,72	Lösungen waren dunkelrot gefärbt } Chemische Umsetzungen
Jod, J_2 ...	254	90,7—93s	0,295—1,114	Lösungen waren rotbraun gefärbt } Chemische Umsetzungen
JCl........	162,4	173—184,4	0,74—1,77	Lösungen waren rotbraun gefärbt } Chemische Umsetzungen
JCl_3	233,3	163—155	0,275—0,456	Lösungen waren hellrotbraun gefärbt } Chemische Umsetzungen
$SnCl_4$	260,8	263,6—270,6	0,57—2,618	
$SnBr_4$	—	89,7—92,0!	0,752—1,647	} Chemische Umsetzungen
SnJ_4	625,9	789—82!	0,503—1,249	} Chemische Umsetzungen
$SbCl_3$	226,4	276—286—292	1,685—2,82	
CrO_3	100	115,8—115	0,272—0,413	Lösungen rot gefärbt
$AuCl_3$......	303,5	164,6—264	0,142—0,371	(Solvolyse)
CrO_2Cl_2 ...	154,9	215—193	0,396—1,094	

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen in Arsentribromid, Antimontrichlorid, Antimontribromid und -pentachlorid zeigen uns ein analoges Bild, wie in Zinntetrabromid. Wir beobachten 1. eine Assoziation der gelösten Molekeln, 2. eine Dissoziation, und 3. eine Erhöhung des Schmelzpunktes.

In Arsentribromid als Solvens beträgt die Dissoziation i = 2,2 bis 1,9, und Arsenjodid sowie Zinntetrajodid sind in Antimontrichlorid bis zu $i \gtrsim 3{,}6$ dissoziiert. Auch binäre Salze — KCl, KBr — weisen in Antimontrichlorid eine ungewöhnlich hohe Dissoziation auf. Neben einer elektrolytischen Spaltung in die Ionen, die namentlich für die letztgenannten Salze in Frage kommt, werden wir eher hier an chemische Umsetzungen denken müssen, z. B.

$SnJ_4 + \mathbf{AsBr_3} \rightleftarrows SnJ_3Br + AsBr_2J \rightleftarrows \ldots SnBr_4 + AsJ_3$, bzw.
$AsJ_3 + \mathbf{SbCl_3} \rightleftarrows AsJ_2Cl + SbCl_2J \rightleftarrows \ldots AsCl_3 + SbJ_3$,
$AsJ_3 + \mathbf{SbBr_3} \rightleftarrows AsJ_2Br + SbBr_2J \rightleftarrows AsBr_3 + SbJ_3$.

Die beobachtete Anomalie — Erhöhung des Gefrierpunktes — z. B. im Falle des $BiCl_3$ in $SbCl_3$ bzw. $BiBr_3$ in $SbBr_3$ muß vermutlich auf die Bildung und Ausscheidung isomorpher oder kristallinischer Gemische (feste Lösung) zurückgeführt werden. Molekülverbindungen von $SbCl_3$ mit Salzen vom Typus MX und MX_2 hat neuerdings (1923) Kendall (s. a. S. 248) nachgewiesen.

9. Wismutchlorid, $BiCl_3$.

In Wismutchlorid, $BiCl_3$, wurden Molekulargewichte von Chlormetallen nach der Dampfdruckmethode ermittelt (Rügheimer, Berl. Ber. **36**, 3030 (1903)), und zwar mit folgendem Ergebnis:

	M_{the}	$M_{gef.}$
LiCl ..	42,48	45,3—44,5
NaCl .	58,5	65,0—64,2
KCl ..	74,60	70,8—73,4
RbCl .	120,85	113,7—115,6
CsCl ..	168,35	169,5—177,2
$CaCl_2$.	111,0	113,8—115,1
$SrCl_2$.	158,55	163,9—165,4
$BaCl_2$	208,3	203,5—205,7
	208,3	209,4—211,9—214,6
$ZnCl_2$	136,3	137,9—141,5
$CdCl_2$	183,3	173,5—193,1
CuCl .	99,05	102,5—106,0
$CuCl_2$	134,5	125,8—127,2
AgCl	143,4	148,4—146,2
$PbCl_2$	277,8	275,2—285,8
$MnCl_2$	125,9	134,4—129,8
$FeCl_2$	126,8	123,6—130,4
	126,8	118,1—123,8
$CoCl_2$	129,9	127,6—124,9
$PtCl_2$..........	265,7	258,8—260,8

L. Rügheimer, Mittler und Rudolfi, Ann. d. Ch. **339**, 297—349 (1905).

Hier haben wir mit analogen Verhältnissen und Ergebnissen zu tun, wie im Falle von geschmolzenen Salzen, in denen ein anderes Salz mit einem gemeinsamen Ion[1]) gelöst ist (vgl. S. 231 ff.). Die dis-

[1]) Wismuttrichlorid selbst ist ein guter Elektrolyt (Helfenstein, Z. anorg. Ch. **23**, 296 (1900)).

soziierende Kraft des Wismutchlorids muß größer als diejenige von $SbCl_3$ sein, also $\varepsilon > 33$. Die obigen Salzlösungen werden daher vermutlich sich als erheblich ionisiert und als gute Stromleiter erweisen.

In siedendem $BiCl_3$ gibt Urantetrachlorid die einfache Formel UCl_4 (theor. = 380, gef. 373) (L. Rügheimer und L. Gonder, Lieb. Ann. **364**, 45 (1908)).

10. Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.

Nachdem Huntley (1891) erstmalig die kryoskopische Konstante des Phosphoroxychlorids zu K = 73,7 ermittelt, Walden (1900) dieses Solvens als Ionisierungsmittel geprüft, hat Oddo (seit 1901) dasselbe als kryoskopisches Lösungsmittel eingehend untersucht. Er fand den Schmelzpunkt = —1,782° und die Konstante K = 70,16 und ermittelte folgende Molekulargrößen:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentrat.	i_k
	135	135	2,4—3,1	1,0
$FeCl_3$[1]	162,35	63,7—128	0,5—2,9	2,55—1,27
$PtCl_4$[1]	336,6	171—320	0,5—3,7	1,97—1,05
$AuCl_3$[1]	303,55	224—158	2,1—3,7	1,44—1,92
JCl[1]	162,3	169—162	2,3—8,7	0,99—1,0
JCl_3[1]	233,2	134—154	3,4—6,0	1,74—1,51
SO_3[1] flüssig .	80,06	78—75	2,1—2,3	1,03—1,07
$(SO_3)_2$[1] fest .	160,12	167—158	2,0—3,8	1,0
$SiCl_4$[1]	170,2	165—166	2,0—4,0	1,03
$SiBr_4$[1]	348,4	350—329	1,5—2,9	1,0—1,06
PCl_3[2]	137,35	134—137	1,5—4,5	1,03—1,0
PCl_5[3]	208,25	112—104	1,1—2,2	1,86—2,0
PBr_3[3]	271	288—255	1,4—10,0	0,94—1,06
	430,8	154—182	0,8—2,6	2,86—2,37
AsF_3[3]	132	117—105	4,0—6,0	1,1—1,26
$AsCl_3$[3]	181,5	151—150	0,8—5,0	1,20
$AsBr_3$[3]	315	290—296	2,4—4,3	1,09—1,06
$SbBr_3$[3]	359,9	311—317	1,0—3,5	1,16—1,13
$BiCl_3$[3]	314	209—183	1,4—5,4	1,50—1,72
$BiBr_3$[3]	448,5	217—229	0,6—2,7	2,07—1,96
SCl_2[3]	102,96	94—103	0,5—3,5	1,09—1,0
S_2Br_2[3]	224	203—216	0,9—4,9	1,1—1,04
$(SnCl_4)_2 + POCl_3$[3]	674	605—539	1,0—3,9	1,1—1,2

[1]) Oddo, Gazz. chim. **31**, II, 138, 146, 151, 158 (1901).
[2]) Vgl. auch Huntly, Journ. Chem. Soc. **59**, 205 (1891).
[3]) Oddo und Tealdi, Gazz. chim. **33**, II, 427 (1903).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentrat.	i_k
$SbCl_5 \cdot POCl_3$[1]	449,35	1187—816	1,9—6,1	0,39—0,55
Salzsaures Anilin, $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$	129,5	—	—	—
Salzsaures Pyridin, $C_5H_5N \cdot HCl$	115,5	—	—	—
CrO_2Cl_2[2]	155	160-153-160	1,32—4,33	1

Nach diesen Daten besitzt Phosphoroxychlorid ein vielseitiges Verhalten: 1. es löst mit nahezu normaler Molekulargröße, z. B. die Stoffe S_2Cl_2, SCl_2, JCl, SO_3, $(SO_3)_2$, $SiCl_4$, $SiBr_4$, PCl_3, PBr_3 u. a.; 2. es polymerisiert, z. B. $(SnCl_4)_2$, $POCl_3$, und 3. es dissoziiert weitgehend, z. B. die salzartigen Stoffe $FeCl_3$, $PtCl_4$, $AuCl_3$, $BiCl_3$, $BiBr_3$ sowie salzsaures Pyridin und salzsaures Anilin (Dissoziation = 106 %!). Natürlich liegt hier nicht eine so weitgehende Dissoziation (in Ionen), sondern eine solvolytische Zersetzung vor.

Da die Dielektrizitätskonstante des Phosphortrichlorids $\varepsilon_{30} = 13,9$ (Schlundt) bzw. 12,7 (Walden) ist, so erscheint dasselbe als ein schwach dissoziierendes Solvens, etwa zwischen Äthylenchlorid ($\varepsilon = 10,4$) und Schwefeldioxyd ($\varepsilon \sim 14$) liegend. Die von Oddo gefundenen hohen (sogar 106prozentigen) Dissoziationsgrade der Salze sind daher von vornherein unwahrscheinlich.

Walden (Z. anorg. Ch. **68**, 307 (1910); s. a. **74**, 310 (1912)) zeigte nun, daß der Schmelzpunkt $-1,782^0$ und die Konstante $K = 70$ (Oddo bzw. 69 nach Bruni) einem nicht ausreichend gereinigten Phosphoroxychlorid angehören, welches daher zu fehlerhaften Resultaten in der Kryoskopie führen muß. Der Schmelzpunkt des weitgehend gereinigten $POCl_3$ betrug rund $+1,2^0$ und die Gefrierkonstante dieses Solvens war $K = 76,8$. $d_{15,6} = 1,686$.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	
Festes ClJ	162,45	168,5—164	2,07—5,87
CNJ	153	150—156	0,74—2,15
N_2O_5	108	107,6—108,2	0,30—1,17
Cl_2O_7	182,9	176—193	0,94—5,99
OsO_4	255	258—253	0,41—3,67

P. Walden, l. c.

[1] Oddo und Tealdi, Gazz. chim. 33, II, 427 (1903).
[2] Moles und Gómez, Z. physik. Ch. **80**, 524 (1912). K = 72.

Ferner fand Lichty (Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 1446 (1912); s. a. Giran, Compt. rend. **157**, 375 (1913)) im Gegensatz zu Oddo, daß auch Schwefelsäureanhydrid sowohl in fester als auch flüssiger (α- und β-Form) monomolekular ist:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	
SO_3, α-Form	80	77,1—85,8	Also identisch in $POCl_3$-Lösung
SO_3, β-Form	80	77,7—83,3	

Daß binäre Salze in der $POCl_3$-Lösung polymer und nicht — wie es nach Oddo schien — hochgradig in Ionen gespalten sind, kann aus den nachstehenden Messungen P. Waldens entnommen werden:

	M_{the}	$M_{gef.}$		
$C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot HBr$	202	311—370	1,51—4,1	0,65—0,55
$N(C_2H_5)_4 \cdot Cl$	165	299—284 (v=7,7—5,8)	1,27—1,69	0,55—0,58
$N(C_2H_5)_4Br$ (schwer löslich)	210	416—368 (v=22—14,6)	0,56—0,85	0,51—0,57
$N(C_3H_7)_4J$	313	420—393 (v=32—5)	0,57—3,64	0,75—0,79

Diese verschiedenen Salze weisen also in der Lösung eine erhebliche Assoziation auf, analog wie wir es für die Lösungen in Schwefeldioxyd, Äthylenchlorid und anderen Solventien mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 10—15$ kennen. Gleichzeitig weist die Abnahme des Molargewichts bei zunehmender Konzentration auf eine Solvatbildung hin. Da nach den früheren Versuchen von Walden (1900) diese Lösungen zugleich Stromleiter sind, so haben wir auch eine Ionenspaltung in den $POCl_3$-Lösungen. Als vierte Gruppe von Erscheinungen tritt hier aber noch eine chemische Wechselwirkung (Umsetzung zwischen Solvens und Gelöstem, Solvolyse) auf, indem z. B. gelöste Jodide mit der Zeit und mit einer Steigerung der Masse des Lösungsmittels eine Braunfärbung sowie Trübung erfahren.

Säuren. Das Verhalten der Säuren in Phosphoroxychlorid haben Oddo und Mannessier (Z. anorg. Ch. **79**, 287 (1913)) untersucht. Sie benutzen kein ganz reines Solvens (der Schmelzpunkt war 0,7—0,9°

und die Konstante 72,1); rechnen wir ihre Resultate auf die Konstante $K = 76{,}8$ um, so erhalten wir folgende Molekulargrößen:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$ (Walden)	$M_{gef.}$ (Oddo)	Konzentration c	Assoziation x
CH_3COOH ...	60	77—133	73,4—124	0,26—14,8	1,3—2,2
C_6H_5COOH ...	122	148—165	139—155	0,73—1,79	1,2—1,4
$CH_2Cl \cdot COOH$	94,45	101—120	94,7—112	0,899—7,0	1,1—1,3
$CHCl_2COOH$.	128,9	124	116—117	0,69—6,21	0,96
CCl_3COOH ...	163,3	152—144	143—135	0,944—10,88	0,93—0,9
HNO_3	63	63	58,8—59,7	1,08—3,19	1
H_2SO_4	98	101—99	94,5—92,5	0,95—7,01	1

Die schwachen Säuren sind also assoziiert, und die Assoziation steigt mit der Konzentration, die starken organischen weisen zugleich Solvatbildung auf (Abnahme von $M_{gef.}$ mit zunehmender Konzentration), die starken Mineralsäuren sind als normale Molekeln gelöst. (Die eingeklammerten M-Werte sind nach Oddo-Mannessier mit $K = 72$ berechnet.)

VI. Gruppe der Elemente.

Hier haben wir vornehmlich nur die Verbindungen des Schwefels als Solventien für Elektrolyte zu betrachten, und zwar 1. Schwefeldioxyd SO_2, 2. Schwefeltrioxyd SO_3, 3. Sulfurylchlorid SO_2Cl_2, 4. Schwefelwasserstoff H_2S, und 5. Schwefelsäure H_2SO_4, sowie 6. Chromylchlorid CrO_2Cl_2.

1. Schwefeldioxyd als Solvens.

Erstmalig 1901 von Walden und Centnerszwer (Z. anorg. Ch. **30**, 212 (1902)) eingehend untersucht[1]. Für die ebullioskopische Konstante ergab sich mit Hilfe von organischen Stoffen i. M. $K_{-10} = 15{,}0$. Siedepunkt $= -10^0$. Dichte $d_{-10} = 1{,}461$. Die latente Verdampfungswärme bestimmte T. Estreicher (1904) zu $\lambda = 96{,}2$; hieraus ergibt sich die Konstante $K = \frac{0{,}02\,T^2}{\lambda} = \frac{0{,}02 \times 263^2}{96{,}2} = 14{,}4$. Dielektrizitätskonstante $\varepsilon \sim 14$.

Walden und Centnerszwer untersuchten folgende Elektrolyte:

[1]) S. a. Walden, Berl. Ber. 32, 2868 (1899).

	$M_{theor.}$	$M_{beob.}$	Zugehör. Verdünnung v in Litern	$i_s = \frac{M_{theor.}}{M_{beob.}}$	Assoziation $\frac{1}{i_s}$
KJ	166	353—193	1—16	0,42—0,86	2,4—1,16
KSCN.........	97,2	237—137	1—16	0,41—0,71	2,4—1,4
NaJ	149,9	265	2,5	0,56	1,8
NH_4J	144,9	353—177	1—16	0,41—0,82	2,4—1,2
NH_4SCN	76,2	263—190	1—2	0,29—0,40	3,6—2,5
RbJ	202,2	390—238	1—16	0,52—0,85	1,9—1,2
$N(CH_3)H_3Cl$ ...	67,5	241—83	1—16	0,28—0,81	3,6—1,2
$N(CH_3)_3HCl$ ...	95,6	85—99	1—16	1,12—0,96	—
$N(CH_3)_4Cl$	109,6	95—107	1—16	1,16—1,02	—
$N(CH_3)_4Br$	154,1	118—162	1—16	1,30—0,95	—
$N(CH_3)_4J$	201,0	160—163	1—16	1,26—1,23	—
$N(C_2H_5)_4J$	257,1	160—231	1—16	1,61—1,11	—
$S(CH_3)_3J$	204,0	243—189	1—16	0,84—1,08	1,2—0,92

E. Beckmann (Z. anorg. Ch. **55**, 382 (1907)) ermittelte noch nach der Siedemethode folgende Molekulargrößen, wobei $K_{empir.} = 14,5$ gesetzt wurde:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$		Assoziation x
CH_3COOH .	60,0	76,2—95,2	0,49—2,55	1,27—1,6
$\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O$.	102,0	96,4—93,6	0,83—2,35	(viell. Solvatbildung?)
C_6H_5COOH .	122	214—237	1,47—7,85	1,7—1,9
$(C_6H_5CO)_2O$	226	225	0,8—2,13	1
JK	166	235—317	1,85—14,58 (v=6,15—0,78	1,4—1,9
S_2Cl_2	134,9	140—146	1,99—5,53	1—1,1
SCl_2 .	103	226—234	0,52—3,83	2

Die Karboxylsäuren sind assoziiert, während ihre Anhydride als einfache Molekeln gelöst sind. Aus der Tabelle ergibt sich nun, daß die in dem flüssigen Schwefeldioxyd gelösten Salze sowohl in assoziierter Form als auch mit dem normalen Molekulargewicht, sowie auch in Ionen zerfallen auftreten. Hierbei zeigt sich aber, daß gerade die Halogenverbindungen der stärksten Basen, die in wässeriger Lösung bis über 90% dissoziiert sind, in dem Schwefeldioxyd assoziierte Molekeln bilden, z. B. NH_4J, KJ, NaJ, RbJ; dann auch die Rhodanide KSCN, NH_4SCN, sowie Monomethylammoniumchlorid, — sie erscheinen als bimolekulare bis trimolekulare Körper, wobei mit zunehmender Verdünnung die Depolymerisation wächst. Andererseits

ergeben die i_s-Werte, daß scheinbar eine Dissoziation bis zu 60% [$N(C_2H_5)_4J$] eintreten kann, wobei der Dissoziationsgrad für dasselbe Anion von der Natur des Kations — und umgekehrt — abhängt: binäre Salze, wie $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4J$, $N(CH_3)_4Cl$ bzw. $S(CH_3)_3J$, die in wässeriger Lösung gleich stark dissoziiert sind, zeigen hier ein ganz verschiedenes Dissoziationsvermögen. Schließlich fällt es auf, daß die Dissoziation bzw. die i_s-Werte mit der Verdünnung abnehmen, statt erheblich zu steigen (z. B. $N(CH_3)_3HCl$, $N(CH_3)_4Cl$, $N(CH_3)_4Br$, $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4J$).

Nach allem liegen hier sehr verwickelte Verhältnisse vor, die sich folgendermaßen entwirren lassen:

Ausgehend von der geringen Dielektrizitätskonstante des Schwefeldioxyds SO_2 ($\varepsilon \sim 14$), also von der geringen dissoziierenden Kraft dieses Mediums, werden wir erwarten müssen, daß

1. die typischen binären Salze (z. B. Jodide) ihren hohen Polymeriegrad nur ungern verringern, demnach noch bei Verdünnungen $V > 10$ erhebliche x-Werte vorhanden sind,
2. in Verdünnungsgebieten $V = 1 < 10$ eine Solvatation vorhanden sein und eine scheinbare Abnahme des Assoziationsgrades bedingen wird, und zwar je nach dem Salz in verschiedener Stärke, und
3. parallel mit diesen Vorgängen eine wirkliche Ionendissoziation stattfindet.

Sämtliche gleichzeitig verlaufenden Reaktionen mit verschiedenem Vorzeichen werden in Abhängigkeit von der Natur des Salzes und der Verdünnung als scheinbaren Polymeriegrad $x \gtreqless 1$ ergeben.

2. Schwefeltrioxyd, SO_3.

Siedepunkt 46°. E. Beckmann (Z. anorg. Ch. **77**, 94 (1912)) versuchte das von P. Walden zuerst (1900) als Ionisierungsmittel untersuchte Schwefeltrioxyd auch zu ebullioskopischen Zwecken zu verwenden. Mit Hilfe von Sulfonal und Trional wurde die Siedekonstante zu $K = 13{,}4$ bestimmt. Arsentrioxyd, Arsentrisulfid, Phosphorpentoxyd und Chromtrioxyd verhalten sich nahezu indifferent (ohne Erhöhung des Siedepunkts), $AlCl_3$ und $SnCl_4$ geben Niederschläge, Bromnatrium und metallisches Natrium geben ebenfalls Einwirkungsprodukte. Nur mit Schwefelsäure, H_2SO_4, gelangen einige Versuchsserien:

	$M_{theor.}$	c	Gef. K
H_2SO_4	98	0,65	14,4
		1,3—3,0	12,8—10,5
		6,8—16,75	7,67—7,07

In verdünnter Lösung scheint demnach monomolekulare H_2SO_4, in konzentrierten Lösungen eine polymere (bimolekulare) Schwefelsäure vorzuliegen.

3. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, als ebullioskopisches Solvens.

E. Beckmann (Z. anorg. Ch. **77**, 100 (1912)) ermittelte die Siedekonstante $K = 45$. Theoretisch ergibt sich $K = \frac{0,02\ T^2}{\lambda} = 45,4$. Aus der spezifischen Kohäsion a^2 resultierte $K = \frac{0,001115\ T^2}{a^2} = \frac{0,001115\ (343)^2}{2,88} = 45,6$ (P. Walden, Z. physik. Ch. **65**, 269 (1908)). Die Dielektrizitätskonstante ist $\varepsilon_{20} = 8,5—10$ (Walden), demnach gehört dieses Solvens zu den schwach dissoziierenden Medien.

Schon Walden (Z. anorg. Ch. **25**, 215 (1900)), welcher die Ionisierungskraft dieses Solvens studierte, konstatierte das geringe Lösungsvermögen für binäre Salze.

Wegen ihrer Schwerlöslichkeit gaben keine ebullioskopischen Resultate: Ferrichlorid, CrO_3, dagegen konnte Aluminiumchlorid gemessen werden (Beckmann):

	M_{the}	$M_{gef.}$	
$AlCl_3$	133,5	175—184	8,57—3,64

Es liegt also eine Assoziation der gelösten Molekeln vor.

4. Flüssiger Schwefelwasserstoff, H_2S.

D. Mc Intosh und E. H. Archibald (Z. physik. Ch. **55**, 166 (1906)) haben in flüssigem Schwefelwasserstoff die Molekulargröße von Triäthylammoniumchlorid bestimmt. Siedekonstante $= \frac{0,02\ T^2}{\lambda} = 62$. Siedepunkt $= -60,2^0$. Experimentell $K = 63$ gefunden (Beckmann, Z. anorg. Ch. **74**, 299 (1912)).

	M_{the}	$M_{gef.}$	Konzentrat. c	
$N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$ ..	137,6	90,7—82,4	3,36—9,17	1,52—1,67
Toluol, $C_6H_5CH_3$	92	79,5—91—102	5,6—19,1	$> 1 < 1$

Diese Ergebnisse müssen als anormal bezeichnet werden. Erstens nimmt die Dissoziation i beim Salz mit der Konzentration (c g pro 100 g Solvens) zu, und zweitens erscheint an sich der i-Wert ungewöhnlich groß, wenn wir die geringe dissoziierende Kraft des H_2S sowie den Typus des Salzes (trialkyliertes Salz ist in schlechten Ionisierungsmitteln wenig dissoziiert) berücksichtigen. Es wäre also nach Analogie mit anderen schwächeren Ionisierungsmitteln (z. B. SO_2, Pyridin) eine Assoziation der Salzmolekeln und eine Solvatbildung zu erwarten.

Alsdann ist Schwefelwasserstoff von E. Beckmann und P. Waentig (Z. anorg. Ch. **67**, 37 ff. (1910)) auch als kryoskopisches Medium eingeführt worden. Schmelzpunkt —82,9°. Dichte bei —83°: d = 1,004. Konstante K = 38,3. Die nachfolgenden Stoffe in Lösungen besaßen keine meßbare Leitfähigkeit.

Thymol wies hier ein normales Molekulargewicht auf.

	M_{the}	Konzentration c	Gef. K	$x = \frac{38,3}{K}$
Alkohol, C_2H_5OH	46	0,45—1,36	32—9,2	1,2—4
Essigsäure, CH_3COOH ..	60	1,12—2,69	16,6—16,2	2,5
Benzophenon ...	182	0,61—2,87	61,6—37,6	0,62—1

Für Benzophenon liegt eine starke Scheindissoziation in verdünnter Lösung (bei Abwesenheit des Leitvermögens) vor (Solvatbildung ?).

Beckmann und Waentig bezeichnen dieses Solvens als „von sehr geringer dissoziierender Kraft" (l. c., 60).

Andererseits würden wir erwarten, daß an sich assoziierte Stoffe, wie z. B. die Karbonsäuren und Alkohole, gerade in diesem so wenig dissoziierenden Solvens stark assoziiert erscheinen werden. Nun ist Essigsäure in Jodwasserstoff zu x = 7,5, in Schwefelwasserstoff aber nur zu x = 2,5 assoziiert, Jodwasserstoff gilt aber als das stärkere dissoziierende, also auch disgregierende Medium; die Dielektrizitätskonstante des Schwefelwasserstoffs ist jedoch größer als diejenige von Jodwasserstoff:

H_2S......... ε_{10} = 5,93 (Eversheim)
HJ .... $\varepsilon_{21,7}$ = 2,9 (Schlundt)

Einige kryoskopische Messungen (bei —83° C) hat schon früher Magri (Ch. Zentralbl. 1907, II, 281) ausgeführt.

5. Schwefelsäure, H_2SO_4.

Seitdem P. Walden zuerst (1902) die wasserfreie Schwefelsäure als Ionisierungsmittel für Salze untersuchte und eigenartige Leitfähigkeitsanomalien auffand, hat diese Verbindung eine eingehende Verwendung auch als ebullioskopisches, namentlich aber als kryoskopisches Lösungsmittel erfahren. Da die Dielektrizitätskonstante der reinen Schwefelsäure ungemein groß ist, und zwar $\varepsilon_{20} > 84$ (Walden), so haben wir mit einem vorzüglichen Ionisierungsmittel zu tun.

Gelöste Stoffe	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$ (s. Hantzsch I.)
Tellur, Te	127,6	122,7
SeO_2	111	117,7
SO_3	80	76—71—77
Pikrinsäure	229	231—230
Trichloressigsäure	163,5	168—163—166
Oxalsäure	90	92—89 bzw. 82 III
Wasser	18	12—10
$NaHSO_4$	120	81—73
$KHSO_4$	136	84—82 bzw. 81,5 III
$NH_4 \cdot HSO_4$	115	66—63 bzw. 69—65 II
$BaH_2(SO_4)_2$	331	1,69—1,63
Dimethylpyron	124	89—72
Methylalkohol	32	23,5—19,5 bzw. i. M. 12 III
Essigsäure	60	43,5—37,4
Benzoesäure	122	66—72 bzw. 73,5—68,5 III
Monochloressigsäure	94,5	62,8—61
Dichloressigsäure	129	113—111
HNO_3	63	24—21 bzw. 18—16 III
H_3PO_3	82	53—50 bzw. 47—44 III
KNO_3	101	26—22

Ferner II: A. Hantzsch (Z. physik. Ch. **62**, 626 (1908)):

Pyridin als saures Sulfat	177	111—103
Chinolin, ebenso	227	125—127

Alsdann III: A. Hantzsch (Z. physik. Ch. **65**, 41 (1909)) (Nitrile, Ketone, Nitrokörper, Säuren, speziell Sulfosäuren, z. B.:)

Acetophenon	120	86—69
Acetonitril	41	33—31
Benzylcyanid	117	49—45
Nitromethan	61	63—62
Benzolsulfosäure	158	170—156
Methylschwefelsäure	112	115—98
Orthophosphorsäure	98	54—78

I. A. Hantzsch (Z. physik. Ch. **61**, 257 (1908)) stellte für die reine H_2SO_4 vom Schmelzpunkt 10,46° fest, daß dem Schmelzpunktsmaximum das Leitfähigkeitsminimum $\varkappa_{25} = 0{,}0097$ entspricht; die Gefrierpunktskonstante dieser Säure ist im Mittel $K = 70{,}02$.

Sämtliche Versuchsreihen lassen als sicher erkennen, daß in den Lösungen folgende Reaktionen stattfinden:

a) Ionenspaltungen,
b) Solvatbildungen,
c) Solvolysen.

Auf die Einwände von Oddo und Scandola (Z. physik. Ch. **62**, 243 (1908); **66**, 138 (1909)) gegen die Untersuchungen von A. Hantzsch kann hier nur hingewiesen werden (vgl. die Gegenkritik von A. Hantzsch, Z. physik. Ch. **62**, 630 (1908); **68**, 204 (1910); Gazz. chim. **39**, 1 und **41**, I, 645). Erwähnt sei noch, daß G. Poma (Journ. Chem. Phys. **10**, 177 (1912)) durch kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen den großen Einfluß der Bereitungsart der reinen Schwefelsäure und der Salzlösung zeigte. Je nach der Arbeitsart erhielt er z. B.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	
$KHSO_4$ ...	136	105—99 oder 82—84	analog Hantzsch
$NaHSO_4$...	120	93—91 „ 73—84	
Pikrinsäure	229	236	
$Ni(HSO_4)_2$	253	129—134	
$Co(HSO_4)_2$	253	150—158	

Wir können nicht umhin, zuzugeben, daß die Schwefelsäure als kryoskopisches und ionisierendes Solvens sowohl experimentell als theoretisch sehr schwer zu behandeln ist, daß daher weitere Versuche für eine eindeutige Lösung erwünscht sind.

Weitere ausgedehnte Messungen haben neuerdings Oddo und Casalino veröffentlicht (Gazz. chim. **47**, II, 188, 200, 232; **48**, I, 17 (1918)); dieselben betreffen eine neue Apparatur, Herstellung der absoluten Schwefelsäure, Ermittlung der Molekulargrößen von organischen Säuren, Aldehyden, Ketonen und die Deutungsversuche der erhaltenen Werte (meist wurden nur ca. 50% des normalen Molekulargewichts erhalten), sowie schließlich polemische Auseinandersetzungen mit anderen Forschern. Die Neubestimmung der Gefrierpunktskonstante ergab $K = 68{,}9$.

Ebullioskopisch hat E. Beckmann (Z. phys. Ch. **53**, 129 (1905)) die Schwefelsäure untersucht und verwertet.

Siedepunkt der Säure $= 331{,}7^0$ (unkorrigiert); experimentelle Siedekonstante $=$ **53,3**; ber. $K = \frac{0{,}0198\ (273 + 326)^2}{122{,}12} = 58{,}2$.

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	g auf 100 g H_2SO_4
Borsäureanhydrid, B_4O_6	140	138-148-152	0,4—2,69
Arsenigsäureanhydrid, As_4O_6 .	396	414—375 (teilweise Zersetzung)	0,74—1,97
Arsensäureanhydrid, As_2O_5 ...	230	187—167	0,53—2,88
Molybdänsäureanhydrid, $(MoO_3)_2$	288	262—290	0,74—4,32
Natriumsulfat, Na_2SO_4	142	122—119	0,71—2,72
Kaliumsulfat, K_2SO_4.........	174	136—130	1,74—3,17
Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7$ ..	222	234—210	1,27—3,14
Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$ ...	254	231—201	1,91—5,1
Kaliumbisulfat, $KHSO_4$	136	249—253	1,82—4,89

Die Verhältnisse sind hier verwickelt; einesteils haben wir ein sehr gutes Ionisierungsmittel vor uns, andernteils ein Medium mit sehr großem Assoziationsvermögen; außerdem wird infolge der Massenwirkung eine Solvolyse des gelösten Salzes oder Anhydrids bzw. die Bildung von komplexen Molekeln, Polysulfaten u. a. möglich sein. Die hohe Versuchstemperatur ($t \sim 330^0$) setzt uns außerstande, die Wirkung dieser verschiedenen Faktoren auch nur schätzungsweise zu bewerten. Beckmann (l. c.) vermutet, daß die neutralen Sulfate über das primär gebildete Bisulfat zu Pyrosulfaten sich umsetzen.

6. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2.

Dieses äußerst schlechte Lösungs- und Ionisierungsmittel (P. Walden) ist von E. Beckmann (Z. anorg. Ch. **77**, 101 (1912)) als ebullioskopisches Medium untersucht worden; die Meistzahl der Stoffe erwies sich darin als unlöslich bzw. zersetzlich. Gelöst wurden Chromtrioxyd, CrO_3. Siedepunkt 118^0. CrO_3, $M = 100$, ergab die Konstante $K = 55$; nach Trouton ist $K = 58{,}2$. Diel.-Konst. $\varepsilon_{20} = 2{,}6$ (Walden).

VII. Gruppe der Elemente.

Als experimentell benutzte Lösungsmittel sind hier die freien Halogene (Chlor, Brom und Jod), sowie ihre Wasserstoffverbindungen zu nennen.

1. Flüssiges Chlor (Siedekonstante $K = 16{,}5$).

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	p
S_2Cl_2	134,9	127—126	0,60—1,87
SCl_2	103	112—105	0,61—3,66

E. Beckmann, Z. anorg. Ch. **51**, 102 (1906).

Die Gefrierpunktsmethode wurde für Chlor von P. Waentig und D. Mc Intosh ausgearbeitet (Ref. Journ. Chem. Soc. **110**, II, 373 (1916)). Die Konstante ergab sich (mit Hilfe von Toluol, Chloroform, Chlorkohlenstoff und Zinntetrachlorid) $K = 28{,}8$, woraus die latente Schmelzwärme $w = 20{,}4$ sich berechnet. Untersucht wurden:

Äther, $(C_2H_5)_2O$, der mit Chlor die Verbindung $(C_2H_5)_2O \cdot Cl_2$ bildet;

Äthylacetat, $CH_3CO_2C_2H_5$, das mit den Halogenen die Verbindung $CH_3COOC_2H_5 \cdot X_3$ bildet, — beide weisen das normale Molekulargewicht auf;

Aceton, CH_3COCH_3, polymer in konzentrierten Lösungen;

Methyl- und Äthylalkohol ist polymerisiert in einem weiten Konzentrationsgebiet.

2. Brom, Br_2, als Solvens.

In flüssigem Brom ermittelte Beckmann (Z. physik. Ch. **46**, 861 (1903)) für die molekulare Siedepunktserhöhung den Wert $K = 52$, wobei der Siedepunkt 63° betrug. Nehmen wir als Mittelwert der Verdampfungswärme $\lambda = 43{,}7$, so ist $K = \frac{0{,}02\,T^2}{\lambda} = 51{,}3$. Aus der spezifischen Kohäsion a^2 erhält man den Wert $K = 0{,}001115\,T^2 = 52{,}7$ (P. Walden, Z. physik. Ch. **65**, 269 (1908)). Da die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Broms gering ist, und zwar $\varepsilon = 4{,}6$ (Walden) bzw. 3,2 (Schlundt), so wird seine disgregierende Kraft ebenfalls gering sein. — Beckmann fand mit $K = 52$ folgende Molekulargrößen:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Assoziation $x = \frac{1}{i_s}$	Zugehörige Konzentrat.
$AlBr_3$	267	528—584	1,98—2,19	3,5—11,5
$SnBr_4$	439	434—441	1,0	1,9—10,4
$AsBr_3$..........	315	312—319	1,0	1,9—5,9
$SbBr_5$	520	536—550	1,03—1,06	3,4—8,0
$C_6H_4Br \cdot COOH$.	201	290—301	1,4—1,5	0,29—0,81

Das flüssige Brom erweist sich demnach als ein nicht dissoziierendes Lösungsmittel; Aluminiumbromid erscheint hier in assoziierter Form bimolekular, und assoziierte Molekeln bildet auch die Brombenzoesäure. Aluminiumbromid tritt auch in wässeriger Lösung bimolekular auf als Al_2Br_6[1]))

In gefrierendem Brom (Konstante K = 97) ergaben sich analoge Resultate:

$AlBr_3$	267	505—535	1,2—2,09
S_2Cl_2	134,9	131—129	0,52—1,75

E. Beckmann, Z. anorg. Ch. **51**, 97 (1906).

Diese Resultate bestätigen die beim Siedepunkt erhaltenen Daten.

Nach der Luftstrommethode arbeitete R. Wright (J. Chem. Soc. **109**, 1134 (1916)) bei Temperaturen zwischen 17,9—20,1° (Zimmertemperatur). Es wurden folgende Stoffe mit den beigefügten Resultaten geprüft:

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	Assoziation
$SbBr_3$	360	394—350	1
$SnBr_4$	439	467—486	1
S_x (falls S_2)	64	60—62	S_2
JBr	207	209—227	1

Hiernach existieren alle untersuchten Stoffe bzw. die gelösten Elemente Sb, Sn und J in einatomiger Form, Schwefel dagegen als bimolekulare Molekel S_2 in dem flüssigen Brom (als $S_2(Br)n$).

3. Jod als Solvens.

$$\text{Kryoskopische Konstante } K = \frac{0{,}02\,T^2}{w} = \frac{0{,}02\,(113 + 273)^2}{11{,}7} = 252.$$

Dielektrizitätskonstante fest = 4,0 (W. Schmidt, 1903), = 10 (Olivari, 1909). J. Timmermans (Journ. Chem. Phys. **4**, 170 (1906)) verifizierte diese Konstante mittels SnJ_4, wobei als Mittelwert $K_{gef.}$ = 253,5 sich ergab.

Derselbe Forscher ermittelte alsdann die Molekulargröße von Jodkalium und Mercurijodid in flüssigem Jod:

---

[1]) Vgl. z. B. Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900); Jones und Getman, id. **31**, 303 (1904); Z. physik. Ch. **46**, 244 (1903); Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **5**, 339 (1901); Biltz, Z. physik. Ch. **40**, 201 (1902); Smits, id. **39**, 385 (1902).

	M_{the}	$M_{gef.}$	Zugehörige Konzentration
KJ	165,5	213	0,332 (v = 12,5)
		226	0,416 (v = 10)
		240	0,610
		280	0,920 (v = 4,5)
		279	1,016
		267	2,222
		267	3,481 (v = 1,2)
	Assoziationsgrad bei v = 10 l x = 1,4.		
HgJ_2	453	502	0,417
		555	1,112

Ich möchte hervorheben, daß für Jodkalium ein deutliches Maximum im Molargewicht zu notieren ist, ähnlich wie solches für andere schwächere Ionisatoren (z. B. Pyridin, Phenol, SO_2) existiert. In diesen Fällen haben wir zweierlei Erscheinungen gleichzeitig: Polymerie und Solvatation. Augenscheinlich enthält die flüssige Jodlösung polymere Jodkaliummolekeln. Der wahre Polymeriegrad $x \geq 2$ wird verdeckt durch gleichzeitige Ionenbildung, sowie durch die Bildung von Solvaten ($KJ + n J_2$) (n = 1—4), oder Polyjodiden; dadurch, daß ein Teil der aktiven Masse des Solvens an das Salz gebunden wird, vermehrt sich die Konzentration p, und M nimmt ab in größeren Konzentrationen (vgl. auch P. Walden und Centnerszwer, Z. physik. Ch. **55**, 338 (1906)). Mit zunehmender Verdünnung nimmt die Polymerie der Salzmolekeln ab und die Ionenbildung zu, es fällt daher die Molekulargröße. Auf eine Assoziation (Polymerisation) der KJ-Molekeln in geringen bzw. eine Solvatation in großen KJ-Konzentrationen schließen R. Abegg und Hamburger (Z. anorg. Ch. **50**, 436 (1906)) aus den Schmelzpunktskurven des Systems $J_2 + KJ$.

Alsdann hat E. Beckmann diese älteren kryoskopischen Daten korrigiert (Z. anorg. Ch. **77**, 200 (1912)), sowie neue ebullioskopische Untersuchungen hinzugefügt. Eine Neubestimmung der Gefrierkonstante für Jod ergab K = **204** (Schmelzpunkt 114°), und zwar mit Hilfe von SnJ_4 und Sn, Sb, As, HgJ_2 und CHJ_3, welche sämtlich mit den einfachen (normalen) Molargewichten eingesetzt wurden; theoret. $K = \frac{0,02\,T^2}{w} = \frac{0,02\,(273 + 114)^2}{14,87} = 201,4$. Alsdann wurden mit K = 204 folgende Stoffe gemessen:

	M_{the}	$M_{gef.}$		Mittlere Assoziation
Al_2 . .	54,2	47,4—49,3	0,127—0,342	Al_2 (wohl als Al_2J_6)
KJ .	166	293—265	0,158—0,891	(KJ) 1,6
			(v=26,2—4,7)	bei v = 10 ist x = 1,7
RbJ	212,5	303—314	0,307—1,236	(RbJ) 1,5
CsJ	259,9	380—374	0,215 8820,	(CsJ) 1,45
NaJ	150	445—878	0,109—0,568	(NaJ) 3—6
LiJ.	134	416—679	0,267—1,045	(LiJ) 3—5

(Die Dichte beim Schmelzpunkt: d = 4,004.)

Es liegen also durchweg polymere Molekeln vor.

Wenn wir äquimolekulare Lösungen miteinander vergleichen und dann die Assoziationsgrade in absteigender Reihe ordnen, so erhalten wir folgendes Bild:

	LiJ	NaJ	KJ	RbJ	CsJ
p =	0,267	0,30	0,33	0,42	0,53
Assoziation x =	3 (?)	$\geq$ 4 (?)	> 1,8	> 1,5	> 1,4

Es ist dies die bekannte Reihenfolge für „Solvatation": Li > Na > K > Rb > Cs.

Ebullioskopische Messungen in Jod (Beckmann, Z. anorg. Ch. **77**, 275 (1912)). Mit Hilfe von SnJ_4, Sn, Sb und Bi ermittelte Beckmann die Siedekonstante K = **105**. Alsdann ergab sich für folgende Körper (Siedepunkt 184°):

	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$		Mittlere Assoziation
Aluminium, Al_2	54,2	50,5—62,6	0,179—0,793	Al_2 (Al_2J_6?)
Eisen, Fe_2	111,7	112,5—110	0,085—0,311	Fe_2 (Fe_2J_6?)
KJ	166	212—222	0,212—1,11	(KJ) 1,3
RbJ	212,5	244—307	0,367—1,80	(RbJ) 1,14—1,4
CsJ	259,9	251—334	0,268—1,490	(CsJ) 1—1,3

Zwecks Berechnung von V sei angefügt, daß die Dichte bei 184° beträgt: $d_{184} = 3,706$.

Eine andere kryoskopische Konstante für Jod fand Olivari (1913) mit Hilfe der Stoffe SnJ_4, SbJ_3, AsJ_3 und HgJ_2, und zwar K = **213**. Organische Stoffe ergaben meist ein einfaches Molgewicht, bei den Hydroxylverbindungen dagegen traten deutliche Assoziationserscheinungen auf. Neuere Untersuchungen (Atti R. Accad.

Lincei (V) **23**, I, 41 (1914)) desselben Autors ergaben folgende Resultate:

Selen, existiert in konzentrierten Lösungen als Se_2, in verdünnten als Se_2 und Se.

Tellur, tritt als einatomiges Te auf (? TeJ·).

Salze: KJ, RbJ, NH_4J sowie $C_6H_5NH_2 \cdot HJ$, $N(CH_3)_4J$, $NC_6H_5(CH_3)_3J$ usw. ergeben in sehr verdünnter Lösung ein normales Molekulargewicht, das mit zunehmender Konzentration schnell bis zu einem Maximum ansteigt, um bei weiterer Konzentrationssteigerung wiederum zu fallen und dem normalen Werte abermals sich zu nähern. Diese Daten bestätigen also die Befunde Timmermans (1906), dessen Molekulargrößen natürlich im Verhältnisse der verschiedenen benutzten Konstanten K_1: $K_1 = 253{,}5:213$ zu hoch notiert sind. Auf die Ursachen dieses Ganges der Molekulargrößen haben wir schon oben hingewiesen.

4. Flüssige Halogenwasserstoffe: HJ, HBr, HCl.

Die Halogenwasserstoffe sind zuerst ebullioskopisch von Mc Intosh und Archibald, dann kryoskopisch von Beckmann und Waentig studiert worden.

A. Siedemethode (D. Mc Intosh und Archibald, Z. physik. Ch. **55**, 164 (1906)).

a) Chlorwasserstoff als Solvens: $K = \frac{0{,}02\,T^2}{\lambda} = 7{,}20$. Unter Benutzung dieser Konstante wurde gefunden:

Gelöster Stoff	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	c g pro 100 g Solvens	i
Toluol, $C_6H_5CH_3$	92	26,6—29,9	1,56—17,91	$>3!$
Äther, $(C_2H_5)_2O$..........	74	107—27,5	4,0—18,4	<1 bis <3

b) Bromwasserstoff als Solvens: $K = \frac{0{,}02\,T^2}{\lambda} = 17{,}70$. Hieraus ergaben sich:

Gelöster Stoff	$M_{theor.}$	$M_{gef.}$	c g pro 100 g Solvens	i
Toluol, $C_6H_5CH_3$	92	81,4—78,1	3,54—7,14	>1
Äther, $(C_2H_5)_2O$.........	74	75,1—39,7	1,02—9,37	1—2
Aceton, CH_3COCH_3	58	97,1—44,4	1,21—7,38	0,6 bis 1,3

Ganz abnorm ist das Verhalten in Chlorwasserstoff, — es wäre eine der größten Anomalien, wenn wirklich Äther und Toluol einen

i-Wert = 3 besitzen. Diese Anomalien sind von E. Beckmann (Z. anorg. Ch. **74**, 303 (1912)) beseitigt worden. Mit Toluol, $C_6H_5CH_3$, als Normalsubstanz wurden folgende Siedepunktskonstanten gefunden:

	Siedepunkt	Gef. K	Berechnete K-Werte $K = \frac{0,02\,T^2}{}$	Walden[2])	Trouton[3])	Experim.[1]) λ' gef.	Hieraus K
HCl .	—82,9°	6,4	6,85 (λ = 105,5)		6,7	98,7	7,2
HBr.	—68,7°	15,0	16,2 (λ = 51,4)	17,2	15,9	48,7	16,9
HJ .	—35,7°	26,1 / 32,0 } 28,3	29,1 (λ = 38,7)	29,2	29,2	33,9	32,8

B. Nach der Gefriermethode bestimmten E. Beckmann und P. Waentig (Z. anorg. Ch. **67**, 37 (1910)) die Molekulargrößen in HJ, HBr, HCl und H_2S. Im Nachfolgenden wollen wir einige Elektrolyte hierhersetzen (leider sind keine Salze gemessen worden). Gleichzeitig wurde die molare Leitfähigkeit λ (in rez. Ohms) bestimmt. Die Dichte bei —51° beträgt 2,863.

a) Jodwasserstoff als kryoskopisches Solvens: K = 202,6 (Schmelzpunkt —51°). λ bedeutet in a, b und c das Molarleitvermögen.

	$M_{theor.}$	c	$K_{gef.}$	Assoziation $x = \frac{202,6}{K_{gef.}}$
C_2H_5OH	46	0,1—1,49	84—37,5	2,4-7,8 { c=0,97 (x=ca. 6): λ = 0,001; c=1,49 (x = 7,8): λ = 0,021 }
Azeton, CH_3COCH_3	58	0,13	91	ca. 2
Essigsäure, CH_3COOH .	60	0,13	26,9	7,5 λ unmeßbar klein
$C_6H_5COC_6H_5$ ..	182	0,18—0,70	132—37	1,5—5,5 { c=0,35 (x=2): λ = 0,034; c=0,79 (x = 5,5): λ = 0,199 }

---

[1]) Die Verdampfungswärmen λ' nach Estreicher und Schnerr (Chem. Zentralbl. **1910**, II, 1737).

[2]) Nach der Formel $K = \frac{0,00043\,T^2}{a^2}$.

[3]) Nach der Formel K = 0,00096 M. T.

b) Bromwasserstoff, HBr: Kryoskopische Konstante K = 94,1 (Schmelzpunkt —86°). Die Dichte bei —86° beträgt 2,226.

	M_{the}		$K_{gef.}$	Assoziation $x = \frac{94,1}{K_{gef.}}$	
Thymol	150	0,33—1,45	82,6—5,8	1,2—16!	c=0,33 (x=1,2): λ = 0,55; c=1,45 (x = 3,5): λ = 2,24
Benzophenon	182	0,38—1,77	87—48	1,1—2	c=0,38 (x=1,1): λ = 0,201; c=1,77 (x=2): λ = 1,24
Alkohol, C_2H_5OH ...	46	0,15—0,90	29,5—50	3—2	unmeßbar kleine λ-Werte
Essigsäure, CH_3COOH	60	0,42—2,42	14—17	7—5	c=0,89 (x=5): λ = 0,008; c=2,42 (x=5): λ = 0,072
Benzoesäure C_6H_5COOH	122	0,28—1,23	103—66	1—1,5	c=0,89 (x=1,1): λ = 0,010; c=1,23 (x=1,5): λ = 0,017

Weitere Messungen liegen von Reid und Mc Jntosh (Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 615 (1916)) vor.

Die experimentell an Kohlenwasserstoffen ermittelte kryoskopische Konstante war K = **103,1.**

Es ergab sich, daß die mit HBr assoziierten Stoffe (Molekular- oder Oxoniumverbindungen) zugleich Polymerie und Leitvermögen zeigen; eine abnorm hohe molekulare Leitfähigkeit hat die Essigsäure, die in konzentrierteren Lösungen auch die größte Tendenz zur Assoziation aufweist. Jedoch müssen bei all diesen Stoffen die Ionen komplexer sein, als es die Oxoniumtheorie erwarten läßt.

c) Chlorwasserstoff, HCl: Kryoskopische Konstante K = 49,8 (Schmelzpunkt —112°). Dichte bei —112° d_{112} = 1,262 (siehe folgende Tabelle).

Aus dem Verhalten der wenigen Stoffe in HJ, HBr und HCl folgt zunächst, daß

1. Polymerie bei Ketonen, Alkoholen (Phenolen) und Karbonsäuren existiert, und zwar treten hier für die Säuren, z. B. Essig-

	M_{the}		Gef. K	Assoziation x	
Thymol, CH_3 $C_6H_3(OH)C_3H_7$	150	0,26—1,5	26—30	1,7	c = 0,45 (x = 1,7): λ = 1,46; c = 1,54 (x = 1,7): λ = 4,64
Alkohol, C_2H_5OH ...	46	0,36—1,15	9—20	6—2,5	c = 0,36 (x = 6): λ = 0,029; c = 0,97: λ = 0,015; c = 1,74: λ = 0,015
	Hier nimmt λ mit der Verdünnung zu!				
Essigsäure, CH_3COOH .	60	0,37—2,0	15—6	3—8	c = 0,37: λ = 0,090; c = 1,14: λ = 0,234; c = 2,00: λ = 0,349
Benzoesäure, C_6H_5COOH	122	0,34—0,73	44—27	1—2	c = 0,42: λ = 0,065; c = 1,31: λ = 0,185

säure, Polymeriegrade bis x = 8, also $(CH_3COOH)_8$, bei Thymol steigt x in Bromwasserstoff bis auf 16!,

2. gleichzeitig eine Solvatation stattfindet, da x mit zunehmender Konzentration abnimmt, z. B. beim Alkohol in Brom- und Chlorwasserstoff, ebenso bei der Essigsäure in HBr und HCl,
3. trotz des Vorhandenseins von solvatisierten Autokomplexen, z. B. $(C_2H_5OH)_x \cdot HBr(HCl)$, die elektrische Leitfähigkeit dieser Lösungen sehr gering ist.

Hinsichtlich der Zustände, welche die starken binären Salze in der Lösung hier annehmen werden, lassen sich jedoch a priori bestimmte Angaben machen. Dazu bedürfen wir wiederum der Dielektrizitätskonstanten als des sicheren Kompasses. Nach den Messungen von Schlundt und Schaefer (J. Phys. Chem. **13**, 671 (1909)) haben wir folgende ε-Werte:

	Temperatur t Siedepunkt	ε_t
HCl	—82,9°	8,85
HBr	—68,7°	6,29
HJ	—35,7°	2,88

Hiernach sind alle drei Halogenwasserstoffe als Lösungsmittel anzusprechen, welche zu der Klasse der schwachen Dissoziatoren gehören werden. Und zwar wird Jodwasserstoff seiner Stärke nach dem Schwefelkohlenstoff, Bromwasserstoff dem Essigsäureäthylester bzw. Methylanilin, dagegen Chlorwasserstoff dem Äthylbromid bzw. Sulfurylchlorid und Ameisensäuremethylester ähneln. Alle drei werden Solvate mit den gelösten Salzen (saure Salze!) bilden, gleichzeitig wird auch eine solvolytische Dissoziation (Verdrängung des an die Base gebundenen Halogens durch das Halogen des Solvens) auftreten, die größte Polymerie wird in Jodwasserstofflösungen herrschen müssen, gleiche Temperaturen und Konzentrationen vorausgesetzt, dagegen die größte Leitfähigkeit bei geringster Viskosität und die relativ größte Ionenspaltung in Chlorwasserstoff zu konstatieren sein. „Anormale" Elektrolyte und anormale Leitfähigkeitskurven werden diesen abnormen osmotischen Werten parallel gehen.

Überblick.

Gesamtzahl der einzeln behandelten nichtwässerigen Lösungsmittel.

Dem einen Lösungsmittel Wasser haben wir in unserer Darstellung folgende nichtwässerige Lösungsmittel gegenübergestellt.:

I. Organische:

1. Alkohole (und Phenol)		6
2. Karbonsäuren	[illegible]	7
3. Ester		2
4. Ketone		4
5. Äther		2
6. Schwefeläther		2
7. Cyanverbindungen (Nitrile)	haltig	
8. Nitroverbindungen		
9. Amine, Basen		
10. Säureamide		
11. Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate		14
insgesamt		57

II. Anorganische, nach d. periodischen System d. Elemente gruppiert:

1. Salze der ersten Gruppe	12
2. „ „ zweiten Gruppe	7
insgesamt	19
3. „ „ dritten Gruppe	1
4. Verbind. der vierten Gruppe ..	4
5. „ „ fünften Gruppe	10
6. „ „ sechsten Gruppe .	6
7. „ „ siebenten Gruppe	6
Gruppe III bis VII insgesamt	27

Diese Übersicht führt zur Gesamtzahl der bisher für die Molekulargewichtsbestimmung (kurz: Molometrie) in Lösung benutzten Medien; sie beträgt 103. Gleichzeitig zeigt die Zusammenstellung, daß die organischen Stoffe beim Ebullioskopieren und Kryoskopieren der

Elektrolyte (Salze) eine größere Verwendung als Lösungsmittel gefunden haben, als die anorganischen; denn die Zahl 46 der letzteren kann füglich um 19 vermindert werden, da die Medien der Gruppe I und II nur vereinzelt benutzt worden sind. Aus der Liste ersehen wir ferner, in welchem Betrage die einzelnen Körperklassen bzw. Elementengruppen an der Lieferung geeigneter Lösungsmittel beteiligt sind. Unter den organischen Medien sind es die Alkohole, Säuren, Ester, Ketone und Äther als sauerstoffhaltige Solventien, und zwar 21, bzw. die Nitrile, Nitro-, Amino- und Amidoverbindungen als stickstoffhaltige, und zwar 20, und ihnen entsprechen unter den anorganischen Solventien: 10 Stoffe aus der V. oder Stickstoffgruppe und 6 Stoffe aus der VI. oder Sauerstoffgruppe. Rein statistisch betrachtet, beherrschen diese beiden Elemente mit ihren Derivaten, in der Gesamtzahl 57, das Gebiet der organischen und anorganischen Lösungsmittel für Elektrolyte. Bewerten wir diese Tatsache valenzchemisch, so besagt das, daß insbesondere den beiden polyvalenten Elementen Stickstoff und Sauerstoff die Fähigkeit zukommt, Elektrolyte zu lösen.

Was nun Zahl und Art der verwendeten Elektrolyte betrifft, so ist hinsichtlich dieses Punktes ohne weiteres zuzugeben, daß für die Wahl der meisten untersuchten Stoffe (ausgenommen die Arbeiten von Turner, Walden) der Zufall maßgebend gewesen ist. Nicht das systematische (molometrische) Erforschen der verschiedenen Salztypen, nicht die Ermittlung des Einflusses der verschiedenen Ionen, der Wertigkeit und Konstitution derselben, der Verdünnung und Temperatur auf die Molekulargröße war der Hauptzweck der meisten Untersuchungen. Gelegentlich wurden Molekulargewichte neu synthesierter Elektrolyte in der Lösung bestimmt (leider werden hierbei an Präparaten, die nur schwierig wiederbeschafft werden können, oft nur einige wenige Bestimmungen — oder sogar nur bei einer einzigen Konzentration — ausgeführt); andere molometrische Bestimmungen sind nur zu Orientierungszwecken angestellt worden, und im Endergebnis haben wir das lückenhafte Material, wie wir es zusammengesucht haben. Neue planmäßige Untersuchungen sind hier erforderlich; es muß tunlichst ein großes Verdünnungsintervall abgesucht werden und, indem man die Genauigkeit der Messungen steigert, muß man möglichst große Verdünnungen mithineinbeziehen, um den Einfluß der Polymerie und Komplexionenbildung zu verringern und einen Vergleich mit den aus dem Leitvermögen ermittelten i-Werten zu ermöglichen. Unzureichend sind die bisherigen

Untersuchungen der Salze mit mehrwertigen Ionen, z. B. einwertige (anorganische und organische) Kationen mit zwei-, drei- und mehrwertigen Anionen, zweiwertige Kationen mit ein- und mehrwertigen Anionen (anorganischen, organischen), dreiwertige Kationen mit ein- und mehrwertigen Anionen; unzureichend ist das Beobachtungsmaterial an den zwei- und mehrwertigen (organischen) Säuren und an den sauren Salzen; die Klasse der Komplexsalze harrt ebenfalls noch der eingehenderen molometrischen Untersuchung in den nichtwässerigen Lösungsmitteln.

V. TEIL.

Allgemeine Ergebnisse der Molargewichtsbestimmung von Salzen, Säuren und Basen in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

A. Stabilitätsgrenzen der assoziierten (polymeren) Verbindungen.

Für die Stabilitätsabstufungen der assoziierten, polymerisierten und komplexen Molekeln können unschwer Beispiele gegeben werden, die die Gradunterschiede illustrieren, z. B.

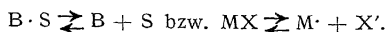
I. Nur in fester Form beständig: Razemische Verbindungen, — diese zerfallen in der (wässerigen) Lösung und im Dampfzustande (vgl. Raoult, Z. physik. Ch. **1**, 186 (1887); Wallach, Lieb. Ann. **246**, 226; Anschütz, ib. **247**, 121; Berl. Ber. **22**, 980 (1889)); in stärkeren Konzentrationen bei geeigneten Lösungsmitteln wird vermutlich ein meßbarer Bruchteil der polymeren Form (namentlich der Säuren) vorhanden sein.

II. In fester Form und in konzentrierten Lösungen beständig: Zahlreiche Doppel- und Komplexsalze, — in großen Verdünnungen erleiden sie Hydrolyse oder Solvolyse; Autokomplexsalze $(MX)_x$, $(M_{II}X_2)_y$, die in verdünnten Lösungen sich depolymerisieren und in Ionen dissoziieren; Alkohole, $(ROH)_2$, die in verdünnten Lösungen und in Dampfform das normale (einfache) Molekulargewicht ROH zeigen.

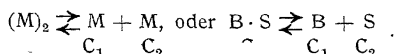
III. In fester und gelöster Form bzw. im Dampfzustande, bei nicht extremen Verdünnungen und Temperaturen in polymerer Form auftretend: Stickstofftetroxyd N_2O_4, Karbonsäuren, z. B. Essigsäure; Halogenide des Aluminiums, des Eisens usw.

1. Dissoziationsgleichgewicht.

Wenn ein aus polymeren Molekeln $(M)_2$ bestehender Körper sich depolymerisiert (dissoziiert), so stellt sich bei einer gegebenen Temperatur und Konzentration Gleichgewicht ein: $(M)_2 \rightleftarrows 2M$, indem in der Zeiteinheit ebensoviel Molekeln zerfallen, als aus den einfachen Molekeln M zurückgebildet werden. Dieselbe Gleichung regelt den Zerfall eines Salzes $B \cdot S$ bzw. $M \cdot X$ in seine Komponenten (Base B und Säure S) oder in seine Ionen $M^{\cdot}$ und X':

$$B \cdot S \rightleftarrows B + S \text{ bzw. } MX \rightleftarrows M^{\cdot} + X'.$$

Das Massenwirkungsgesetz von **Guldberg** und **Waage** führt uns zu der folgenden Dissoziationskonstante K:

In der Volumeinheit 1 ccm sei die Menge (Konzentration) der beteiligten Stoffe C, C_1 und C_2, z. B.

$$(M)_2 \rightleftarrows \underset{C_1}{M} + \underset{C_2}{M}, \text{ oder } B \cdot S \rightleftarrows \underset{C_1}{B} + \underset{C_2}{S}.$$

Die Anzahl N der in der Volumeinheit zerfallenden Molekeln ist natürlich proportional der Konzentration C dieser Molekelart, also $N = k \cdot C$, wenn k eine von der Temperatur abhängige Konstante bedeutet. Die Rückbildung aus den Zerfallprodukten ist abhängig von der Anzahl Molekeln der Art B und der Art S bzw. von deren Konzentrationen C_1 und C_2. Denn je mehr solcher Molekeln einander treffen, um so mehr davon können sich wieder vereinigen. Die Anzahl der Zusammenstöße mißt die Anzahl N_1 der rückwärts gebildeten Molekülkomplexe, also $N_1 = k_1 \times C_1 \times C_2$. Das Gleichgewicht fordert, daß $N = N_1$ sei, folglich wird $N_1 = k_1 \times C_1 \times C_2 = N = k \cdot C$, oder $K = \frac{k}{k_1} = \frac{C_1 \times C_2}{C}$. Da die Anzahl der Molekeln B gleich ist derjenigen von S, so ist $C_1 = C_2$, oder

$$K = \frac{C_1^2}{C} = \frac{C_2^2}{C}$$

Liegt eine Depolymerisation $(M)_n \rightleftarrows nM$ vor, so gilt die Gleichung

$$K \quad C_1^n$$

Bezeichnen wir mit α den Bruchteil der dissoziierten Molekeln (Dissoziations- oder Depolymerisationsgrad), mit $1-\alpha$ den Anteil der intakten Molekeln, und v das Volumen in Litern, das ein Mol der un-

zersetzten Molekelgattung enthält, so ist $C = \frac{1-\alpha}{v}$, und $C_1 = C_2 = \frac{\alpha}{v}$, die Dissoziationskonstante geht dann über in

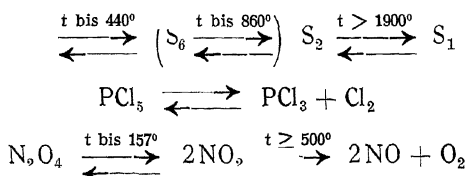
$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}.$$

2. Einfluß der Temperatur auf die Disgregation und Depolymerisation in Lösung.

Im Dampfzustande bewirkt die Steigerung der Temperatur einen zunehmenden Zerfall der assoziierten Molekeln in immer einfachere und den Abbau der „Molekülverbindungen", z. B.

$$\xrightleftharpoons{t \text{ bis } 440^0} \left(S_6 \xrightleftharpoons{t \text{ bis } 860^0}\right) S_2 \xrightleftharpoons{t > 1900^0} S_1$$

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

$$N_2O_4 \xrightleftharpoons{t \text{ bis } 157^0} 2NO_2 \xrightarrow{t \geq 500^0} 2NO + O_2$$

In demselben Sinne verschiebt sich das Gleichgewicht auch in Lösungen; mit zunehmender Temperatur nimmt der Dissoziationsgrad zu bzw. die Molekulargröße verringert sich und der Quotient $i = \frac{M_{theor.}}{M}$ wird größer als Eins.

a) Depolymerisation von Karbonsäuren u. ä. in Lösung.

In Benzollösungen: Benzoesäure, C_6H_5COOH; $v \sim 41$. $M_{theor.} = 122$. Kryoskopisch ($t = 5{,}4^0$) $M_{gef.} = 233$ (Beckmann, Z. physik. Ch. **2**, 729 (1888)); ebullioskopisch ($t = 80^0$) $M_{gef.} = 193$ (Jones, Journ. Chem. Soc. **81**, 682 (1902)).

W. R. Jones (Journ. Chem. Soc. **81**, 682 (1902)) hat in Benzollösungen diesen Einfluß der Temperatur auf die Assoziation der Benzoesäure und o-Brombenzoesäure, sowie des β-Benzilmonoxims und Dimethyltartrats studiert: In allen Fällen ergab sich eine Steigerung der Dissoziation der komplexen Molekeln, wenn t von 54^0 auf 80^0 stieg.

b) Depolymerisation typischer Salze in Lösung.

In Eisessiglösung (schwach ionisiert): Natriumacetat, CH_3COONa, bei der gleichen Konzentration ($p \sim 0{,}55$). $M_{theor.} = 82$. Kryoskopisch bei $16{,}3^0$ $M_{gef.}$ = ca. 90; ebullioskopisch bei 118^0 $M_{gef.} = 76$ (E. Beckmann, Z. physik. Ch. **57**, 141 (1907)).

Tetraäthylammoniumbromid, $N(C_2H_5)_4Br$. $M_{theor.} = \mathbf{210}$. Verdünnung $v = 4$.

Kryoskopisch (16,3°) $M_{gef.} = 527$; ebullioskopisch (118°) $M_{gef.} = 337$ (Turner und Pollard, J. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914)).

c) Farbstoffe als Elektrolyt-Kolloide.

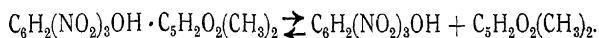
Für die wässerigen Farbstofflösungen, die durch kolloidale Eigenschaften charakterisiert sind, hat W. Biltz (Z. physik. Ch. **73**, 481 (1910)) durch direkte Messung des osmotischen Druckes die gleiche Erscheinung nachweisen können, z. B.:

Nachtblau.

t	$M_{gef.}$	Assoziationsfaktor
0°	11550	6,7
25°	5260	3,05
50°	3555	2,1
70°	3300	1,9

d) Solvolyse.

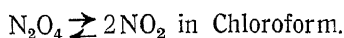
Auch die solvolytische Spaltung folgt derselben Gesetzmäßigkeit; Dimethylpyronpikrat solvolysiert in benzolischer Lösung nach der Gleichung (P. Walden, Z. physik. Ch. **94**, 340 (1920)):

$$C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_5H_2O_2(CH_3)_2 \rightleftarrows C_6H_2(NO_2)_3OH + C_5H_2O_2(CH_3)_2.$$

Die aus den kryoskopischen Messungen bei 5,4° abgeleitete Dissoziationskonstante ist $K = 0{,}068$, die ebullioskopisch bei 80° erhaltene dagegen $K = 0{,}032$.

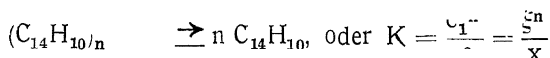
Aus den angeführten Beispielen an Stoffen, welche verschiedenen Körperklassen angehören, ist ersichtlich, daß der Wärmeeffekt in allen Fällen den gleichen Sinn hat: 1. Zufuhr von Wärme bewirkt eine erhöhte Dissoziation der gelösten Molekeln, 2. die Dissoziation betrifft in gleicher Weise normal gelöste (molekulardisperse) wie kolloide Stoffe, 3. sowohl die Depolymerisation der Molekeln von typischen Salzen als auch diejenige der assoziierten Karbonsäuremolekeln und der Farbstoffkolloide vollzieht sich unter Wärmeaufnahme, sie stellt sich daher an die Seite der rein chemischen Aufspaltung eines Salzes in Base und Säure (Solvolyse).

$$\text{Dissoziationskonstante } K = \frac{x^2}{(1-x)\,v}.$$

Aus den nach einem kolorimetrischen Verfahren ermittelten dissoziierten Anteilen x des Stickstofftetroxyds in Chloroform (Cundall, J. Chem. Soc. 1891, 1076) hat W. Ostwald (ib. 1892, 242) die Dissoziationskonstante $K \cdot v = \frac{\;}{1 - x}$ berechnet:

$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ in Chloroform.

Konzentrat.	Verdünn. v	Dissoziationsgrad x	$10^9 \cdot K \cdot v$
9,93	3,8	0,00178	312
6,0	4,4	0,00206	254
4,8	4,5	0,00211	213
3,6	5,7	0,00267	257
2,5	6,5	0,00304	231
2,0	7,0	0,00328	215
1,6	8,06	0,00377	227
1,4	8,7	0,00407	228
0,8	11,2	0,00524	220

Aus dem ebullioskopischen Verhalten des Phenanthrens in Alkohol schloß R. Behrend (Z. physik. Ch. **10**, 279 (1892)), daß dieser Körper in der Lösung polymer sei. Um nun einen Einblick in die Mengenverhältnisse zwischen den Einzelmolekeln und den polymeren Aggregaten, gemäß der Gleichung

$$(C_{14}H_{10})_n \rightarrow n\, C_{14}H_{10}, \quad \text{oder} \quad K = \frac{c_1^{n}}{\;} = \frac{\xi^n}{x}$$

zu gewinnen, macht Behrend folgenden Ansatz:

Menge des gelösten Stoffes = Einzelmolekeln + polymere Molekeln

$$M_{gef.} \qquad \frac{\xi}{M_1} \quad + \quad \frac{a - \xi}{n \cdot M_1}$$

$$\text{hieraus } \xi = \left(\frac{a \cdot n \cdot M_1}{M_{gef}} - a\right) \quad (n - 1).$$

Hierin bedeutet a die Menge der in der Volumeinheit vorhandenen Substanz, welche das Molekulargewicht $M_{gef.}$ ergibt, ξ die Menge der in Einzelmolekeln dissoziierten Substanz mit dem Molekulargewicht M_1, wenn n den Polymeriegrad der ursprünglichen Substanz bedeutet; $x = a - \xi$, d. h. die Menge der polymeren Substanz.

Wird für Phenanthren $n = 3$ angenommen, so ergibt sich folgendes Bild in Alkohol:

a g in 100 T. Lösung	$M_{gef.}$	ξ	x	$K = \frac{\xi^3}{x}$
1,81	183	1,74	0,07	75
3,64	192	3,25	0,39	88
5,43	198	4,61	0,82	120
7,03	206	5,60	1,43	123
8,63	214	6,50	2,13	129
10,71	226	7,29	3,42	113

Tätsächlich sind die Werte für ξ^3:x annähernd konstant, was die Annahme des trimolekularen Phenanthrens in der Lösung stützt. Weitere Beispiele, z. B. Naphthalin in verschiedenen Lösungsmitteln, weisen auf bimolekulare Aggregate hin (l. c., 280). Daß auch in Alkohol polymere (bimere) Molekeln existieren, zeigt das Verhalten von Phenylbenzoat, Acetanilid, Borneol, Benzil u. a.

Borneol, $C_{10}H_{17}OH$. $M_{theor.} = 154$. In Alkohol: n = 2 gesetzt.

a g in 100 T. Lösung	$M_{gef.}$	ξ	x	$K = \frac{\xi^2}{x}$
3,24	161	2,96	0,28	3,13
5,52	164	4,85	0,67	3,51
8,66	171	6,93	1,73	2,78
13,09	179	9,44	3,65	2,44

Wenn wir von der Gleichung $(S)_2 \rightleftarrows 2S$ ausgehen, so können wir in der Dissoziationsgleichung (s. o.) $K = C \cdot \frac{x^2}{1-x}$ den dissoziierten Anteil $x = \frac{\alpha}{v} = \alpha \cdot C$ durch die osmotisch gemessenen Molargewichte M ersetzen. Es ist

$$x = \frac{i-1}{} = \left(\frac{M_{theor.}}{M_{gef.}} - 1\right) : v = \frac{m \quad \cdot M}{M \cdot v}$$

und

$$(1-x) = \frac{2-i}{v} = 2 - \frac{m}{M}$$

Hieraus resultiert für die Dissoziationskonstante

$$K = \frac{x^2}{(1-x)v} = \frac{(m-M)^2}{M(2M-m)\,v} = \frac{(m-M)^2}{M(2M-m)} \cdot C.$$

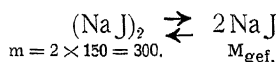
Aus den kryoskopischen Messungen von Auwers und Orton (Z. physik. Ch. **21**, 371 (1896)) an der o-Brombenzoesäure in Naphthalin berechnet sich nun die folgende Dissoziationskonstante für die Reaktion: $(C_6H_4BrCOOH)_2 \rightleftarrows 2\,C_6H_4BrCOOH$.

Molargew. m 2 × 201. gef. M

$^1/_{100}$ Mol auf 100 g $C_{10}H_8$ = c	$M_{gef.}$	K
0,29	269	0,14
0,78	293	0,17
1,56	311	0,19
3,05	332	0,17
4,51	340	0,18
		i. M. **0,17**

Daß auch echte Salze demselben Reaktionsschema gehorchen können, zeigt das Beispiel des Jodnatriums in Eisessig:

$$(NaJ)_2 \rightleftarrows 2\,NaJ$$

m = 2 × 150 = 300. $M_{gef.}$

v/Liter[1])	$M_{gef.}$[1])	K
34	182	0,035
15	193	0,046
7	210	0,046
6,6	218	0,034
4,8	220,5	0,041
3,39	223,7	0,051
		i. M. **0,042**

3. Dissoziations-(Depolymerisations-)wärme. Solvolysationswärme.

Die bei der Depolymerisation absorbierte Wärmemenge läßt sich nun berechnen; umgekehrt können wir dann aus ihrer Größe auf die bei der Bildung dieser polymeren oder assoziierten Molekeln freiwerdende Wärmemenge schließen und daraus annähernd den Grad der Beständigkeit der betreffenden Molekülgattung beurteilen.

Auf Grund seiner bei 10—40° vorgenommenen Verteilungsversuche der Benzoesäure und Salizylsäure zwischen Wasser-Benzol (bzw. Chloroform) hat W. S. Hendrixson[2]) die Dissoziationskonstanten K_{t_1} und K_{t_2} bei den Temperaturen t_1 und t_2 ermittelt und daraus

---

1) P. Walden, Z. phys. Ch. **94**, 318 (1920).

2) Hendrixson, Z. anorgan. Ch. **13**, 73 (1897).

die Dissoziations- oder Depolymerisationswärme U berechnet. Es gilt die Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{U}{R}\left(\frac{1}{t_1 + 273} - \frac{1}{t_2 + 273}\right)$$

$$\text{oder } U = \frac{4{,}571 (\log K_2 - \log K_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

Hieraus ergibt sich für die (negative) Dissoziationswärme U

der Benzoesäure in Benzol 8710 (vgl. a. Jnnes); in Chloroform 8360
„ Salizylsäure „ „ 5630 „ „ 7680

Ein anderes Temperaturintervall in Benzollösungen betreffen die Versuche von W. R. Jnnes (Journ. Chem. Soc. **81**, 682 (1902)), welcher unter verschiedenen Drucken die Molekulargewichte von Benzoesäure, o-Brombenzoesäure, β-Benzilmonoxim u. a. ebullioskopisch (bei verschiedenen Temperaturen T und Verdünnungen v) bestimmte und daraus die folgenden Dissoziationswärmen U berechnete:

	T_1	T_2	v	U
β-Benzilmonoxim	278°	331°	13	14600
	331°	353°	14	19900
o-Brombenzoesäure	331°	353°	8,18	7500
	331°	353°	12,3	5300
Benzoesäure	336°	353°	8,18	22800

Dissoziationswärme von $(C_2H_5OH)_2 \rightarrow 2C_2H_5OH$ in Benzol- und Chloroformlösungen: U = 3100 Kal. (Timofejew, 1905).

Bei der Solvolyse in Benzollösung fand P. Walden (Z. physik. Ch. **94**, 341 (1920)) auf Grund der kryoskopisch bei 5,4° und ebullioskopisch bei 80° ermittelten Molekulargewichte bzw. der Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 folgende Werte:

	Ebullioskop. bei v =	Kryoskopisch bei v =	K_2	K_1	U
Dimethylpyronpikrat .	22,1—5,3	90,7—33,5	0,068	0,032	1972 Kal.
Toluidinsalizylat	30,4—7,8	76,9—35,1	0,047	0,012	3572 „

Ähnlich diesen bei der Depolymerisation bzw. Solvolyse in Lösung absorbierten Wärmemengen sind auch die Dissoziationswärmen für Vorgänge im Dampfzustande[1]):

[1]) Vgl. O. Brill, Z. physik. Ch. **57**, 721 (1906).

Stickstofftetroxyd, $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	12450 Kal.
Joddampf, $J_2 \rightarrow 2J$	28830 „
Essigsäure, $(CH_3COOH)_2 \rightarrow 2CH_3COOH$	16600 „
Dimethylätherchlorhydrat, $(CH_3)_2O \cdot HCl \rightarrow (CH_3)_2O + HCl$	8500 „

4. Einfluß der Verdünnung auf den Polymeriegrad x der Salze.

Die Erfahrung zeigt nahezu übereinstimmend eine Abnahme des Polymeriegrades $x = \frac{M_{gef.}}{M_{theor.}}$ mit zunehmender Verdünnung v der Lösung, wenn man ein geeignetes Objekt, etwa ein lösliches binäres Salz, in einem schwächer ionisierenden Lösungsmittel für ein größeres Verdünnungsintervall untersucht. In welcher Weise ist die Abnahme von x mit der Zunahme von v verknüpft? Wir machen die einfache Annahme, daß die Polymerie um so geringer ist, je entfernter die gelösten Molekeln voneinander sind oder je geringer die lineare Konzentration $c^{1/3} = \frac{1}{v^{1/3}}$ wird:

$$x_1 : x_2 = c_1^{1/3} : c_2^{1/3},$$

oder $\frac{x_1}{c_1^{1/3}} = \frac{x_2}{c_2^{1/3}} = \ldots$ konst. bzw. $x_1 \sqrt[3]{v_1} = x_2 \sqrt[3]{v_2} =$ konst.

Zur Prüfung dieser Beziehung $x \cdot \sqrt[3]{v} =$ konst. wählen wir eine Reihe von Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante, um die Störung durch erhebliche Ionenbildung zu verringern und einen hohen Polymeriegrad zu erhalten.

In Eisessiglösungen[1]).

1. Tetraamylammoniumjodid, $N(C_5H_{11})_4J$.

v	x gef.	x ber.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$
26,5	2,0	2,0	5,96
18	2,14	2,27	5,61
12,6	2,56	2,56	5,96
9,3	2,85	2,84	5,99
6,8	3,27	3,15	6,19
5,5	3,43	3,38	6,05
		im Mittel	5,96

2. Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$.

v	x gef.	x ber.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$
16	2,25	2,27	5,67
7,2	3,01	2,97	5,81
3,7	3,70	3,71	5,72
		im Mittel	5,73

---

[1]) P. Walden, Z. physik. Ch. **94**, 312 ff. (1920), Z. f. Elektroch. **26**, 60 (1920).

3. Tetraäthylammoniumbromid, $N(C_2H_5)_4Br$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$
13,3	1,99	4,72
7,0	2,43	4,65
3,6	2,73	4,18

4. Tetraäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_4Cl$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$
18,6	1,66	4,40
9,8	2,09	4,47
6	2,25	4,09

5. Tetramethylammoniumrhodanid, $N(CH_3)_4SCN$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$
27,5	1,32	3,98
10,5	1,70	3,72
6	2,16	3,93
4	2,45	3,89
3	2,78	4,00
	im Mittel	3,90

6. Ammoniumrhodanid, NH_4SCN.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$
12,9	1,02	2,39
10,8	1,07	2,37
7,5	1,17	2,28
5,7	1,27	2,26
	im Mittel	2,33

7. Triphenylamylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3C_5H_{11}PJ$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$	x ber.
25,7	2,08	6,14	2,1
15,3	2,49	6,18	2,5
9,8	2,96	6,33	2,94
6	3,5	6,36	3,5
	im Mittel	6,25	

Aus den gegebenen Werten der Konstanten $x \cdot \sqrt[3]{v}$ läßt sich für jedes gewünschte v der x-Wert der Assoziation berechnen; es ist $x = \frac{K}{\sqrt[3]{v}}$. Für das Salz $N(C_5H_{11})_4J$ haben wir die x-Werte für die tabellierten Verdünnungen v berechnet, und im Rahmen der hier erreichbaren Genauigkeit der experimentell ermittelten Größen x gef. stimmen die x berechn. mit diesen überein.

In Diphenylaminlösungen[1]).

1. Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$ = konst.
II. 38	2,17	7,30
II. 29,9	2,41	7,48
I. 25,3	2,61	7,66
II. 19,8	3,0	8,00
I. 11,6	3,48	7,87
	im Mittel	7,66

2. Tetraäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_4Cl$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$ = konst.
48,2	2,18	7,93
23,2	2,64	7,53
16,9	2,94	7,55
13,2	3,22	7,61
	im Mittel	7,65

[1]) P. Walden, Z. physik. Ch. **94**, 324 (1920).

In Chloroformlösung[1]).

1. Tetraamylammoniumjodid, $N(C_5H_{11})_4J$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v} =$ konst.
25,8	1,24	3,66
13,7	1,52	3,64
11,9	1,67	3,81
5,3	1,85	3,23
	im Mittel	3,6

2. Dimethylpyronbromhydrat, $C_7H_8O_2 \cdot BrH$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v} =$ konst.
I. 7,9	1,29	2,39
I. 3,5	1,41	2,14
II. 4,4	1,44	2,36
II. 2,3	1,71	2,26
II. 1,7	1,88	2,24
		2,30

Wir wollen noch den Depolymerisationsvorgang einer Säure in Chloroformlösung illustrieren.

3. Bromessigsäure, $CH_2BrCOOH$. $M \geq 139$, falls $m = 2 \times 139 = 278$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v} =$ konst.
I. 7,2	1 (0,99)	1,91
II. 4,4	1,15	1,88
I. 3	1,15	1,66
I. 2,1	1,27	1,63
I. 1,7	1,38	1,65
II. 1,07	1,53	1,57

Demnach vollzieht sich die Depolymerisation der Säuremolekeln annähernd nach denselben Gesetzen wie diejenigen von Salzen.

In Naphthalinlösung[2]).

Tetraamylammoniumjodid, $N(C_5H_{11})_4J$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt{v} =$ konst.
II. 20	4,5	12,2
I. 15,1	4,8	11,9
II. 13	5,6	13,1
I. 9,5	6,1	12,9
		12,3

Wenn man erwägt, daß die exakte Ermittlung der Gefrierpunktsdepressionen bzw. Siedepunktserhöhungen Δt besonderer Präzisionsmethoden bedarf, die in den vorliegenden Fällen, die anfänglich nur zu Orientierungszwecken gedacht waren, nicht zur Anwendung kamen, demnach bei der Ermittlung der Δt-Werte die zulässigen Fehler bis

[1]) Die Werte für v und x entlehne ich meiner Untersuchung (Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 513 ff. (1915)).

[2]) Die Werte für v und x, vgl. P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 5 (1915).

$\pm 0{,}005^0$ unvermeidlich sind, was weiterhin bei der Berechnung von Mgef. und daraus von x zu Unsicherheiten von mehreren Prozenten führt, so wird man die in den vier Lösungsmitteln (CH_3COOH, $(C_6H_5)_2NH$, $CHCl_3$ und $C_{10}H_8$) an mehreren Beispielen veranschaulichte Gültigkeit der oben aufgestellten Beziehung $x \cdot \sqrt[3]{v} =$ konst. wohl bejahen können. Abweichungen von der Konstanz, die nicht irregulär, sondern für eine größere Serie von Verdünnungen mit einem ausgesprochenen „Gang" behaftet sind, können dann zweierlei Ursachen haben. 1. Bei großen Verdünnungen v kann auch in den schwachen Ionisatoren die elektrolytische Dissoziation einen merkbaren Einfluß gewinnen, dadurch eine Verringerung von x und eine allmähliche Abnahme des Produktes $x \cdot \sqrt[3]{v} \sim$ konst. bewirken. 2. Bei großen Konzentrationen wird dagegen die Solvatation der gelösten Molekeln durch Bildung von Molekularverbindungen zwischen Gelöstem und Lösendem sich einstellen, die Folge hiervon wird eine Konzentrationszunahme und Steigerung von Δt, also eine Abnahme von Mgef. und x sein, — das Produkt $x \cdot \sqrt[3]{v}$ wird also in solchen Fällen mit abnehmender Verdünnung v ebenfalls die Tendenz zur allmählichen Abnahme zeigen: die Werte von $x \cdot \sqrt[3]{v}$ werden also durch ein Maximum gehen. Wir können daher eine stetige Abnahme der Zahlenwerte von $x \cdot \sqrt[3]{v}$ im Gebiete größerer Konzentrationen als ein Kennzeichen einsetzender Solvatationsreaktionen, dagegen eine Abnahme von $x \cdot \sqrt[3]{v}$ im Gebiete größerer Verdünnungen als ein Hervortreten von meßbarer Ionenbildung ansehen.

Daß solche ausgeprägte Maxima der Polymeriegrade x tatsächlich in verschiedenen Medien beobachtet werden können, und zwar je nach dem Solvens bei verschiedenen Verdünnungen V, läßt sich unschwer illustrieren; in Frage werden hauptsächlich solche Lösungsmittel kommen, die eine große Tendenz zur Bildung von Molekularverbindungen, in unserem Falle von Solvaten zeigen.

Durchgang der Polymeriegrade x durch Maxima.
Pyridin als Lösungsmittel.

Salz: $AgNO_3$. $M = 170$[1]).

Verdünnung v	$M_{gef.}$	Polymeriegrad x	$x \cdot \sqrt[3]{v} =$
11,6	161	0,95	2,15
	194	1,14	**2,28** (Maxim.)

[1]) Vgl. P. Walden u. Centnerszwer, Z. physik. Ch. **55**, 331 (1906).

Verdünnung v	$M_{gef.}$	Polymeriegrad x	$x \cdot \sqrt[3]{v} =$
4,6	208	1,22	2,03
2,1	225	1,32	1,69
1,3	221	1,30	1,42
1,0	212	1,25	1,25

Schwefeldioxyd, SO_2, als Lösungsmittel[1]).

Salz: Ammoniumrhodanid, NH_4SCN. M = 76,2.

v =	0,25	0,50	1,0	2,0
x =	2,50	4,00	3,45	2,50
$x \cdot \sqrt[3]{v} =$	1,54	3,18	3,45 (Max.)	3,15

Salz: Ammoniumjodid, NH_4J. M = 144,9.

v =	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0
x =	2,44	1,90	1,56	1,41	1,22
$x \cdot \sqrt[3]{v} =$	2,44	2,44	2,48	2,81 (Max.)	2,44

Hier weist x kein Maximum auf, dagegen tritt das verkappte Maximum hervor in dem Ausdruck $x \cdot \sqrt[3]{v}$.

Augenscheinlich spielt bei diesem Aufspaltungsprozeß der Salzmolekeln durch die Lösungsmittel die Dielektrizitätskonstante derselben eine ausschlaggebende Rolle. Der Auswertung dieses Einflusses sind die nachstehenden Tabellen gewidmet.

Rolle des Lösungsmittels. Dielektrizitätskonstante ε.

Um den Einfluß des Lösungsmittels auf die Polymeriegrade x bzw. die Depolymerisation der Salzmolekeln zu ermitteln, vergleichen wir für ein gegebenes typisches Salz solche Verdünnungen V in verschiedenen Solventien miteinander, bei denen ein und derselbe Polymeriegrad x besteht, mit anderen Worten: wir haben in verschiedenen Medien diejenigen Verdünnungen V_1, V_2, V_3 aufgesucht, bei welchen das gegebene Salz einen übereinstimmenden Zustand des Polymeriegrades $x_1 = x_2 = x_3$ aufweist; dann haben wir nach einem Zusammenhang dieser Verdünnungen mit den Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Medien geforscht.

I. Fall: Der Polymeriegrad sei $x_1 = x_2 = x_3 = \ldots = $ **2,0.** Dann haben wir folgende WerteV-:

[1]) P. Walden und M. Centnerszwer, Z. physik. Ch. 39, 573 (1902).

In den Lösungsmitteln	Diel.-Konst.	Salz	Verdünng. V	$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V} \sim$ konst.
Diphenylamin	4—5	$N(C_5H_{11})_4J$	ca. 70	18,6
Essigsäure	6,3	„	ca. 26,5	18,8
Essigsäuremethylester	7,03	„	ca. 19	18,8
Methylenchlorid	8,3	„	ca. 11	18,5
			im Mittel	**18,7**
II. Fall: $x_1 =$		. = **4,0.**		
Naphthalin	ca. 3,2	$N(C_5H_{11})_4J$	24,5	8,7
Diphenylamin	ca. 4—5	„	8—9	9,2
Chloroform	4,95	$N(C_3H_7)_4J$	7 (Turner)	9,4
Essigsäure	6,3		2,7	8,8
			im Mittel	**9,0**
III. Fall: $x_1 = x_2 = x_3 = . . = $ **1,0.**				
Diphenylamin	ca. 4—5	$N(C_5H_{11})_4J$	170—180	(28)
Anilin	7,2	$N(C_3H_7)_4J$	125	36
Äthylenchlorid	10,4	$N(C_3H_7)_4J$	20—30	33
Schwefeldioxyd	14,8	KJ	8—16	34
Aceton	20,7 (21,3)	$N(C_5H_{11})_4J$	ca. 5—6	34 (36,5)
Ammoniak..........	22 (23)	KJ	ca. 3,5	36 (38,7)
			im Mittel	**36—37**

Aus den tabellierten Daten ergibt sich, daß für einen gegebenen Polymeriegrad in verschiedenen schwach ionisierenden Lösungsmitteln die zugehörigen Verdünnungen V_1, V_2... sich umgekehrt verhalten wie die dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten ε_1, ε_2 usw.:

$$V_1 : V_2 = \varepsilon_2^3 : \varepsilon_1^3, \text{ oder } V_1 \cdot \varepsilon_1^3 = V_2 \cdot \varepsilon_2^3 \ldots = \text{konst.},$$
$$\text{oder } \varepsilon \cdot \sqrt[3]{V_1} = \varepsilon \cdot \sqrt[3]{V_2} = \varepsilon \cdot \sqrt[3]{V} = \text{konst.}$$

Da $V = \frac{1}{c}$ gesetzt werden kann, so geht die Gleichung über in

$$= \frac{\varepsilon_2}{c_2^{1/3}} = \frac{\varepsilon}{c^{1/3}} = \text{konst., oder } \varepsilon = K \cdot c^{1/3},$$

d. h. die Dielektrizitätskonstanten ε sind direkt proportional der linearen Konzentration $c^{1/3}$ oder der Entfernung zwischen den gelösten Molekeln, wenn der Polymeriegrad x der letzteren in den verschiedenen Medien gleich ist.

In welcher Weise ändert sich nun der Wert der Konstanten K in Abhängigkeit von dem Polymeriegrade x? Die Antwort gibt die nachstehende kleine Tabelle:

Gegebener Polymeriegrad x	Gefundene Konst. $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V} = K$	$x \cdot \varepsilon \cdot \sqrt[3]{V} \sim$ konst.
4	9,0	36
2	18,7	37,4
1	36—37	36—37
		im Mittel **36—37** $\sim$ konst.

Die Konstante $K = \varepsilon \cdot \sqrt[3]{V}$ ist umgekehrt proportional dem Polymerie- oder Assoziationsgrade x des in verschiedenen Medien gelösten Salzes:

$$K_1 : K_2 = x_2 : x_1,$$

$$\text{oder } K_1 \cdot x_1 = K_2 \cdot x_2 \ldots = K \cdot x = x \cdot \varepsilon \cdot \sqrt[3]{V} \sim 36 \sim \frac{x \cdot \varepsilon}{c^{1/3}}.$$

Der Polymeriegrad x eines gelösten Salzes ist umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels und direkt proportional der linearen Konzentration $c^{1/3}$ der Lösung:

$$x = \frac{36 \cdot c^{1/3}}{\varepsilon}.$$

Gehen wir von einem bestimmten Lösungsmittel aus, so ist $\frac{36}{\varepsilon} =$ konst., und wir gelangen zurück zu der oben gefundenen Gleichung $x =$ konst. $c^{1/3}$.

Rolle des gelösten Salzes.

Kehren wir zu den Messungen in Eisessig zurück und betrachten eingehender den Einfluß des Salzes auf die Größe von $K = x \cdot \sqrt[3]{V}$. Wir fanden oben, daß z. B. Triphenylamylphosphoniumjodid die Kon-

Salze in Eisessiglösung	Molekular-Gewicht M	$x \cdot \sqrt[3]{V} = K$	$\frac{K}{\sqrt{M}} \sim$ konst.
Triphenylamylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_3(C_5H_{11})PJ$	460	6,25	0,29
Tetraamylammoniumjodid, $N(C_5H_{11})_4J$	425	5,96	0,29
Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$	313	5,73	0,32
Tetraäthylammoniumbromid, $N(C_2H_5)_4Br$	210	4,69	0,32
Tetramethylammoniumrhodanid, $N(CH_3)_4SCN$	132	3,90	0,33
Monoäthylammoniumchlorid, $(C_2H_5)NH_2 \cdot HCl$	81,5	2,72	0,30
Ammoniumrhodanid, NH_4SCN	76	2,33	0,27
		im Mittel	**0,305**

stante K = 6,25, dagegen Ammoniumrhodanid nur den Wert K = 2,33 besitzt. Um einen Einblick in die bestimmenden Ursachen für diese großen Unterschiede zu gewinnen, ordnen wir die einzelnen Salze nach fallenden Molekulargewichten (siehe Tabelle S. 298 unten).

Die Vertikalreihe mit den Molekulargewichten M weist zwischen dem Anfangs- und Endgliede Unterschiede bis zu 600 % auf. Augenscheinlich gehen die Molekulargewichte parallel den Zahlenwerten für das Produkt $K = x \cdot \sqrt[3]{V}$. In der letzten Vertikalreihe haben wir $K = x \cdot \sqrt[3]{V}$ direkt proportional gesetzt der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht M des zugehörigen Salzes. In erster Annäherung trifft dies zu, und wir gelangen zu der Gleichung

$$\frac{x \cdot \sqrt[3]{V}}{\sqrt{M}} \sim 0{,}305, \text{ oder } x = \frac{0{,}305 \cdot M^{1/2}}{V^{1/3}} = 0{,}305 \cdot M^{1/2} \cdot c^{1/3}.$$

Diese Gleichung regelt in einem gegebenen Lösungsmittel den Polymeriegrad x in Abhängigkeit von der Molekulargröße und Konzentration (Verdünnung) des gelösten Salzes. Das an dem Eisessig als Solvens gewonnene Resultat läßt sich auch auf andere (sehr wenig ionisierende) Medien übertragen. Berücksichtigen wir nämlich noch die Dielektrizitätskonstante ε des Eisessigs, so erhalten wir die Gleichung

$$\frac{\varepsilon \cdot x \cdot \sqrt[3]{V}}{\sqrt{M}} = \varepsilon \cdot 0{,}305 \; (= 6{,}3 \cdot 0{,}305 = \mathbf{1{,}92}.)$$

Mit dieser Gleichung können wir für jedes der tabellierten Salze mit dem Molekulargewicht M bei der Verdünnung V den Polymeriegrad x vorausberechnen, wenn die Dielektrizitätskonstante des Solvens ε gegeben ist. (Störende Beeinflussungen durch erhebliche Ionisation, Solvatbildung u. ä. sollen hierbei möglichst ausgeschaltet sein.)

Um zu prüfen, mit welcher Genauigkeit die Gleichung

$$x = \frac{1{,}92 \cdot \sqrt{M}}{\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V}}$$

für verschiedene Lösungsmittel und Salze gilt, geben wir einige Beispiele (siehe Tabelle S. 300 oben).

Mit Hilfe der obigen Gleichung $x = \frac{1{,}92 \sqrt{M}}{\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V}}$ wollen wir noch die Verdünnungen V berechnen, bei welchen die Depolymerisation der

Lösungsmittel	elek ... äts kon ... e	Gel ... te ... Sal	Moleku ... ar M	... dünnung V	Polymeriegrad $\sqrt{M}/\sqrt[3]{V}$	... perim ... gef.
Eisessig	6,3	$N(CH_3)_4SCN$	132	27,5	1,3	1,3
				10,5	1,7	1,7
Diphenylamin .	4	$N(C_2H_5)_4J$	257	25,3	2,6	2,61
Naphthalin ...	3	$N(C_5H_{11})_4J$	425	9,5	6,1	6,1
Benzol	2,2	$N(C_5H_{11})_4J$	425	10	>8	sehr groß
Aceton........	20,7	$N(C_3H_7)_4J$	313	20	0,8	<1

Salzmolekeln bis auf $x = 1$, also bis zum monomolekularen Zustand vorgeschritten ist. Nehmen wir das leichtlösliche Salz $N(C_5H_{11})_4J$, dessen Molekulargewicht $M = 425$ ist, und setzen wir $x = 1$, so resultiert für die Verdünnung

$$V = \left(1{,}92\ \sqrt{425}\right)^3 = (39{,}6$$

Solvens	ε	V ca. Liter	Solvens	ε	V ca. Liter
Benzol	2,2	5600	Schwefeldioxyd	13—15	20
Äther	4,35	750	Aceton	20,7	6
Chloroform ...	4,95	500	Äthylalkohol ..	25,4	3
Essigsäure.....	6,3	200	Methylalkohol	35,4	1
Anilin	7,2	150	Wasser	81,7	0,1—0,05
Pyridin	12,4	30			

Wenn auch die berechneten Verdünnungen V nur Näherungswerte darstellen und besagen, daß die bei diesen V-Werten vorwaltende Molekülgattung den Polymeriegrad $x = 1$ besitzt, so zeigen die Zahlen doch anschaulich die Verdünnungsgrenze, unterhalb welcher mit einer meßbaren Konzentration der polymeren[1]) Salzmolekeln zu rechnen sein dürfte.

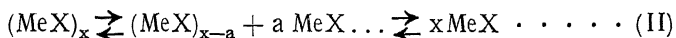
Diese empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten haben einen praktischen Wert für die Vorausberechnung des Molekularzustandes binärer Salze in schlecht ionisierenden Lösungsmitteln. Ihre Be-

[1]) Hierdurch wird es verständlich, daß chemische Umsetzungen unter Mitwirkung von salzartigen Elektrolyten nur zu oft in größeren Konzentrationen abnorm verlaufen.

deutung scheint uns aber noch weiter zu gehen und theoretische Fragen über die Kräfte auszulösen, welche die Polymerisation und Depolymerisation der Molekeln $(MeX)_x \rightleftarrows x\,MeX$ in den verschiedenen Lösungsmitteln bedingen. Im Jahre 1905 hatten wir auf Grund der Nernst-Thomsonschen Grundanschauung über die Rolle der Dielektrizitätskonstante ε der Solventien bei der elektrolytischen Dissoziation gelöster Salze, für ein gegebenes Normalsalz in verschiedenen Medien bei ein und demselben Dissoziationsgrade $\alpha_1 = \alpha_2 \ldots = \text{konst.}$, die Beziehung $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V} = \text{konst.}$ abgeleitet. Hier galt es folgende Reaktion der Ionenbildung zu erfassen:

$$MeX \rightleftarrows Me^{\cdot} + X' \quad \cdots\cdots\cdots \quad (I)$$

Unter der Annahme gleicher Polymeriegrade $x_1 = x_2 \ldots = \text{konst.}$ haben wir oben dieselbe Gleichung $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V} = \text{konst.}$ für ein gegebenes Salz in verschiedenen Medien ermittelt. In diesem Falle handelte es sich um Aufspaltung polymerer Molekeln in einfache, sog. neutrale oder unelektrische Molekeln:

$$(MeX)_x \rightleftarrows (MeX)_{x-a} + a\,MeX \ldots \rightleftarrows x\,MeX \quad \cdots\cdots \quad (II)$$

In beiden Fällen äußert sich die dissoziierende Kraft des Mediums nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ gleich, indem die Dielektrizitätskonstanten ε der Lösungsmittel als Maßzahlen dieser Spaltkraft in die Gleichung $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V} = \text{konst.}$ eintreten. Wenn im Falle der Ionenbildung nach I die elektrisch entgegengesetzt geladenen Bruchstücke (Ionen) an ihrer Wiedervereinigung zu undissoziierten Molekeln verhindert werden, indem das Dielektrikum dazwischentritt und die elektrischen Anziehungskräfte um so mehr schwächt, je größer die Dielektrizitätskonstante ε ist, so fragt es sich, ob nicht auch im Falle II solche elektrisch entgegengesetzte Bruchstücke entstehen? Da die im Kristall tätigen Kräfte elektrischer Natur sind, bereits die festen Salzmolekeln präformierte Ionen enthalten, so ist die Polymerisation durch solche elektrische Anziehung entgegengesetzt geladener Kristallkomponenten hervorgerufen. Die Depolymerisation der Salzmolekeln erscheint dann als eine besondere Art elektrochemischer Dissoziation, die in großen Konzentrationen bzw. schwachen Ionisatoren stattfindet und als Vorstufe zur Spaltung in die einfachen Ionen hinüberleitet.

Indem wir auf das eingangs Dargelegte (vgl. S. 10 f. und 20 f.) zurückgreifen, wollen wir noch auf folgendes hinweisen. Milner[1])

[1]) Milner, Trans. Faraday Soc. 15, 150 (1919).

läßt die Assoziation der Molekeln nicht allein durch chemische interionische, sondern auch durch elektrische Kräfte hervorgerufen sein. Daß die gelösten polymeren Salzmolekeln als eine Fortsetzung der „Kristallmolekeln" bzw. primär durch Loslösung aus dem Kristallgitter in der Lösung sich bilden, findet eine gewisse Stütze in folgenden Ansichten. W. H. Bragg[1]) nimmt an, daß die letzte Einheit der Kristallstruktur nicht die chemische Molekel, sondern ein Komplex von 2,3 oder 4 Molekeln ist. Diese Anschauung überträgt nun C. V. Ramm[1]) auch auf Flüssigkeiten; Bragg modifiziert sie dahin, daß gegebenenfalls im flüssigen Zustande stattfindende Assoziation (oder, wie wir oben sagten, Polymerisation) in der geordneten Art des flüssigen Kristalls sich zu vollziehen strebt (vgl. Refer. Chem. Zentr. 1923, I, 1302). Auch Debye[2]) und Hückel halten eine Analogie der Lösung von NaCl zum Kristallbau des NaCl-Typus für berechtigt. Nur ist als wesentlicher Punkt bei der Elektrolytlösung zu beachten, daß das Maß jener Ordnung bestimmt wird durch das thermische Gleichgewicht zwischen anziehenden Kräften und Temperaturbewegung, während es beim Kristall fest vorgegeben ist.

B. Zusammenfassung der allgemeinen Resultate.

Für gelöste Elektrolyte (Salze) rechnen wir gewöhnlich nur mit einer Zustandsänderung der Molekeln, d. h. mit der Spaltung derselben in Ionen: $B \cdot S \rightleftarrows \overset{+}{B} + \overset{-}{S}$. Zu dieser hauptsächlichsten Veränderung der Salzmolekeln kommt jedoch bereits in konzentrierteren wässerigen Lösungen, erst recht aber in nichtwässerigen Lösungen ein zweiter wichtiger Vorgang hinzu, die Änderung des Polymeriegrades der Molekeln, die wir nicht unbedingt als monomolekular annehmen dürfen: $(B \cdot S)_x \rightleftarrows (BS)_y + (BS)_z \rightleftarrows \ldots x BS$. Das obige einfache Dissoziationsschema erfährt dadurch eine Einschränkung, da auch die polymeren Salzmolekeln einer Ionenspaltung unterliegen, z. B. $(BS)_y \rightleftarrows (B_y S_{y-1})^+ + \overset{-}{S} \rightleftarrows \ldots \overset{+}{B} + (B_{y-1} \overset{-}{S_y})$. Als dritter konstitutionsändernder Faktor tritt das Lösungsmittel selbst auf; indem es mit seinen Molekeln chemisch in die Zusammensetzung der gelösten Elektrolytmolekel eingreift, sich an- oder einlagert, führt es zu Sol-

[1]) W. H. Bragg, J. Chem. Soc. 121, 2766 (1922); C. V. Ramm, Nature, 111, 428 (1923), dazu Bragg, ib. 428 (1923).

[2]) Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. 24, 205 (1923).

vaten, d. h. Molekülverbindungen zwischen Gelöstem und Lösendem: $(Salz)_x + (Solvens)_y \rightleftarrows (Salz)_x . (Solvens)_y$.

Die Bestimmung des Solvatationsgrades oder der mit 1 Mol Salz vereinigten Anzahl Mole des Lösungsmittels ist nicht einwandfrei durchführbar, da gleichzeitige Polymerie und Ionenspaltung die rechnerischen Grundlagen verschieben. Ansätze dazu haben H. C. Jones und Getman (Z. physik. Ch. **46**, 244 (1903); **49**, 385 (1904) gemacht (vgl. a. Walden und Centnerszwer, Solvatation in flüssigem SO_2: ib. **42**, 432 (1903), in Pyridin: ib. **55**, 338 (1905)).

Die Ionenspaltung der gebildeten Solvate führt nun ihrerseits zu neuen Ionenarten, die vermutlich ebenfalls solvatisiert auftreten. Wir haben demnach anstatt der obigen Dissoziationsgleichung mit den monomeren Salzmolekeln folgende Systeme in der Salzlösung:

a) einfache (monomere) Molekeln $\rightleftarrows$ einfache Ionen,
b) solvatisierte monomere Molekeln $\rightleftarrows$ solvatisierte einfache Ionen,
c) gemischt-polymere Molekeln $\rightleftarrows$ verschieden komplexe Ionen,
d) solvatisierte polymere Molekeln $\rightleftarrows$ solvatisierte komplexe Ionen.

Mit einer Zunahme der Konzentration werden die unter c und d genannten Systeme sich anreichern und das experimentelle Molekulargewicht wird in seinem Gang verstärkte Anomalien aufweisen. Eine Erhöhung der Temperatur und Verdünnung verschiebt die Molekulargrößen in der Richtung der Systeme b und c.

Im einzelnen äußert sich der Einfluß von Polymerie, Dissoziation und Solvatation kurz folgendermaßen: Bei zunehmender Konzentration wird das osmotisch (kryoskopisch) ermittelte Molekulargewicht M gleichzeitig einer Reihe von Änderungen unterliegen, und zwar bewirkt

I.	Solvatbildung	Abnahme von M
II.	Polymerisation	Zunahme von M
III.	Dissoziationsrückgang	Zunahme von M

Ist die Wirkung von I > als II + III, so ist ein sichtbarer Rückgang der gefundenen M-Werte vorhanden,

ist I = II + III, so kann ein scheinbar konstantes M gefunden werden, ebenso

wenn z. B. I + II = III ist,

und ist I < II + III, so tritt eine Zunahme der beobachteten M-Wertes auf.

Je nach der Natur der beiden Lösungsgenossen Salz und Solvens und in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur führt die Übereinanderlagerung aller drei Effekte zu einem verschiedenen Verlauf der Konzentrations-Molekulargewichtskurve. Einige Zahlenbeispiele seien angeführt:

I. In wässerigen Lösungen, kryoskopische Messungen von W. Biltz (Z. physik. Ch. **40**, 185 (1902)); n = Normalgehalt in 1000 g Wasser.

KCl = 74,60		LiJ = 133,88		$MnCl_2$ = 125,90		$CuBr_2$ = 223,5	
10 n	M	10 n	M	10 n	M	10 n	M
0,283	39,5	0,759	68,3 }	0,382	47,6 }	0,242	80,6 }
1,3125	39,8	2,091	67,2 }	1,425	47,9 }	0,817	80,8 }
3,139	40,5	4,204	65,0	3,081	46,45	2,255	78,6
5,033	41,3	7,480	60,1	4,925	44,4	3,822	75,2
8,342	42,2	—	—	6,367	42,85	6,003	70,2

$Cu(NO_3)_2$ = 187,6 (H. C. Jones)	
c g auf 100	M
0,1876	60,8
0,9379	68,3
4,689	87,2
14,068	62,5

Am Beispiel des Chlorkaliums einerseits, des gleichtypischen binären Jodlithiums andererseits sehen wir den Einfluß der Solvatation. Das Molekulargewicht von KCl ist nahezu konstant bzw. gelinde ansteigend, die Solvatationswirkung ist unerheblich, infolgedessen tritt der Effekt III neben dem geringen Effekt II bei der Konzentrationszunahme langsam in Erscheinung. Daß tatsächlich hier die Hauptwirkung auf die Rechnung des Dissoziationsrückganges zu setzen ist, ist aus der guten Übereinstimmung der aus der Leitfähigkeit λ_v gefundenen Dissoziationsgrade $\alpha_1 = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ mit den kryoskopisch gefundenen $\alpha_2 = \frac{M_{theor.}}{M_{gef.}} - 1)$ ersichtlich. Anders verhält sich Lithiumjodid, hier überwiegt die Solvatationswirkung derart die Polymerie und den Dissoziationsrückgang, daß das konduktometrische α_1 erheblich von dem kryoskopischen α_2 abweicht und letzteres in größeren Konzentrationen zu einer Ultradissoziation $\alpha_2 > 1$ führt.

KCl				LiJ			
n	v	α_2 kryoskop.	α_1 kondukt.	n	v	α_2 kryoskop.	α_1
0,834	1,20	0,77	$\frac{99,1}{130,1} = 0,76$	0,748	1,34	0,96	$\frac{71,2}{99,9} = 0,71$
0,076	13,3	0,88	$\frac{113,1}{130,1} = 0,87$	0,209	4,8	0,99	$\frac{76,2}{99,9} = 0,76$
				0,0759	13,3	1,11s	$\frac{83,2}{99,9} = 0,83$

Ähnlich dem Lithiumjodid verhält sich $MnCl_2$ und $CuBr_2$, während beim Nitrat $Cu(NO_3)_2$ durch Überlagerung von Polymerie und Solvatation in anderen Beträgen das Molekulargewicht M ein Maximum passiert.

Solvatbildung. Die Zusammenlagerung der gelösten Salzmolekeln und deren Ionen, seien sie einfach oder komplex, mit Molekeln des Lösungsmittels zu Solvaten ist eine weit verbreitete Erscheinung, die in den verschiedensten Klassen der Lösungsmittel wiederkehrt. Angefangen mit den typischen Hydraten in wässerigen Lösungen, finden wir sie auf Grund des anormalen Ganges der experimentell gefundenen Molekulargrößen:

in den Alkoholen (vgl. Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol) und in Phenol,
„ „ Säuren (Ameisen- und Essigsäure),
„ „ Ketonen (Aceton, Dimethylpyron),
„ „ Äthern (Äthyläther),
„ „ Nitrilen (Äthylencyanid),
„ „ Nitroverbindungen (Nitrobenzol),
„ „ Aminen (Anilin, p-Toluidin, Diphenylamin, Pyridin),
„ „ Kohlenwasserstoffen (Chloroform, Methylenchlorid, Bromoform),

ferner in den anorganischen nichtwässerigen Lösungsmitteln: Schwefelkohlenstoff CS_2; Ammoniak NH_3, Phosphoroxychlorid $POCl_3$, Antimontrihalogenid SbX_3; Schwefeldioxyd SO_2 und Schwefelsäure H_2SO_4; flüssigem Jod J_2 und in den verflüssigten Halogenwasserstoffen HJ, HBr und HCl.

Die Annahme einer solchen Solvatbildung (die mit einer Polymerie der Komponenten verknüpft sein kann) wird ganz wesentlich gestützt durch die Isolierung von festen Solvaten für die Meistzahl der genannten Lösungsmittel: Kristallhydraten, -alkoholaten, Acidita-

ten, Ätheraten, Chloroformaten, Benzolaten usw.[1]). Es liegt daher ein hoher Grad von Berechtigung vor, rückwärts auf das Vorhandensein von Solvaten in Lösung auch in solchen Fällen zu schließen, wo osmotische Messungen des Salzes in dem betreffenden Solvens S nicht ohne weiteres eine Solvatbildung anzeigen, jedoch synthetische Versuche, Schmelzpunktskurven usw. die Existenz bestimmter Solvate $(A)_x \cdot (S)_y$ ergeben haben. Umgekehrt können dann für andere Systeme die entsprechenden Anomalien der Molekulargrößen als diagnostisches Mittel dienen und die Isolierung von festen Solvaten veranlassen.

I. Salze (insbesondere anorganische) als typische Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungen.

Da wir auf Grund der Röntgenstrahlenanalyse kristallinischer echter Salze die Annahme selbständiger Molekeln im Kristallzustande aufgeben müssen, so beschränkt sich die Vorstellung von den freien Molekeln auf den flüssigen (gelösten) und gasförmigen Zustand, — der letztere stellt für die Salze einen schwer realisierbaren Zustand dar, zumal wenn es sich um das gewöhnliche Studium der Vorgangseigenschaften handelt. Es verbleibt demnach für das Studium der Molekulargröße von Salzen in praktischer Hinsicht nur der flüssig-gelöste Zustand. Die Abhängigkeit der Molekulargröße von der Konstitution der Salze und der chemischen Natur des Lösungsmittels, sowie von den physikalischen Bedingungen der Konzentration und Temperatur mit Hilfe der osmotischen Methoden zu erforschen, ist daher eine Aufgabe, die in gleicher Weise die theoretische wie die angewandte Chemie interessiert.

Das bisherige, größtenteils nicht planmäßige Studium hat nun in bezug auf die Polymerie der Salzmolekeln kurz folgendes ergeben:

a) der Assoziations- oder Polymeriegrad der gelösten Salze ist in den nichtwässerigen Medien größer als in wässeriger Lösung, bzw. er steigt mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des Mediums, abnehmender Versuchstemperatur und zunehmender Konzentration der Lösung;

b) die Halogensalze und Nitrate der Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs) von der Formel MX sind insbesondere in nichtwässerigen Lösungen assoziiert, ähnlich verhalten sich die

[1]) Vgl. z. B. die durch ihre Vollständigkeit wie durch ihre Darstellung gleich ausgezeichnete Monographie von P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen (Stuttgart 1922).

Silbersalze, sowie die Salze des Ammoniums, der alkylierten Ammonium-, Phosphonium-, Sulfoniumbasen;

c) die Halogensalze $M_{II}X_2$ der Erdalkalimetalle sind in konzentrierteren wässerigen Lösungen (mol. Konzentration: $c > 0{,}02$) polymer, da die Überführungszahlen, Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmungen der elektromotorischen Kräfte die Existenz der Komplexanionen MX_3 anzeigen, so z. B. für $ZnCl_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$ (Drucker); nach denselben Methoden sind auch die Halogensalze zweiwertiger Metalle, z. B. CdX_2, CuX_2, CoX_2, in wässeriger Lösung polymer, da sie die Annahme der Zwischenionen CdJ_4'' (Hittorf, Heym) bzw. CdJ_3' (Mc Bain), $CuCl_4''$ bzw. $CuCl_3'$, $CoBr_3'$ bzw. $CoBr_4''$ (Denham) gerechtfertigt erscheinen lassen, — in nichtwässerigen Lösungen müssen sie daher osmotisch bei größeren Konzentrationen höhere Molekulargrößen aufweisen vgl. $ZnCl_2$ in Methylsulfid und Piperidin, $CuCl_2$ in Aceton), daher ist auch für $CoCl_2$, $CoBr_2$, $NiCl_2$, MnX_2 die Existenz bimerer Molekeln $(MX_2)_2$ zu erwarten;

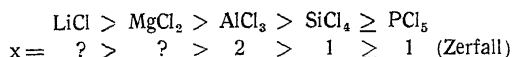
d) die Halogensalze dreiwertiger Metalle, insbesondere des Aluminiums und Eisens, sind in nichtwässerigen (und wohl auch in wässerigen) Lösungen polymer (bimer), also $(AlCl_3)_2$, $(AlBr_3)_2$, $(FeCl_3)_2$, — das gleiche Verhalten ist dann auch für die anderen Elektrolyte vom gleichen Typus, z. B. $CeCl_3$, $LaCl_3$ und $La(NO_3)_3$, $CoCl_3$, zu fordern; dagegen sind Halbelektrolyte desselben Typus, z. B. PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbBr_3$, $BiCl_3$, auch in nichtwässerigen Lösungsmitteln nur wenig oder gar nicht assoziiert;

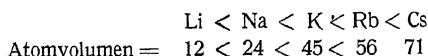
e) Halogenide (und Nitrate) vierwertig typischer Metalle, z. B. ThX_4 als starker Elektrolyt, werden in nichtwässerigen Lösungsmitteln vermutlich polymer gelöst sein, die Nichtelektrolyte CX_4 oder SiX_4 gar nicht, während die Halbelektrolyte ($SnCl_4$ in Nitrobenzol) partiell polymerisiert sind.

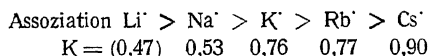
Im allgemeinen scheint bei gleichem Anion unter sonst gleichen Bedingungen die Assoziation der Molekeln abzunehmen in der Reihenfolge der Wertigkeiten: $Me^{\cdot} > Me^{\cdot\cdot} > Me^{\cdot\cdot\cdot} > Me^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Da nun einwertige Metalle eine größere Elektroaffinität haben als mehrwertige, so kann man sagen, daß die Polymerisationstendenz der Halogensalze im allgemeinen um so größer ist, je geringer die Wertigkeit und je größer die Elektroaffinität des Kations ist.

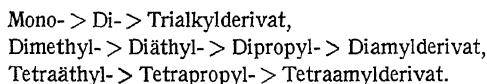
Vergleicht man solche Metallhalogenide miteinander, in denen die Metalle annähernd gleiches Atomvolum haben, also z. B. Li (At.-Vol. = 12), Mg (At.-Vol. = 13), Al (At.-Vol. = 10), Si (At.-Vol. = 11,4) und P (At.-Vol. = 14), so haben wir für den Assoziationsgrad x die Reihenfolge:

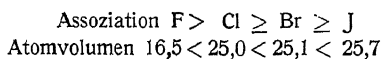
$$\begin{array}{lccccccccccl} & LiCl & > & MgCl_2 & > & AlCl_3 & > & SiCl_4 & \geq & PCl_5 & \\ x = & ? & > & ? & > & 2 & > & 1 & \geq & 1 & \text{(Zerfall)} \end{array}$$

Betrachtet man im einzelnen die Salze der einwertigen (Alkali-) Metalle mit ein und demselben Anion, so nimmt hier das Atomvolum und parallel damit die Elektroaffinität in der Reihenfolge

$$\begin{array}{lccccccccc} & Li & < & Na & < & K & < & Rb & < & Cs \\ \text{Atomvolumen} = & 12 & < & 24 & < & 45 & < & 56 & & 71 \end{array}$$

zu. Die Vergrößerung des Atomvolums bewirkt eine Vergrößerung der Elektroaffinität; das Element mit dem kleinsten Atomvolum — Lithium — wird am meisten bestrebt sein, seine Elektroaffinität dadurch zu verstärken, daß es sich polymerisiert oder Neutralteile (Solvens) anlagert. In der obigen Reihe wird also die Autokomplexbildung vom Li zu Cs abfallen. Dieses Verhalten tritt auch im Temperaturkoeffizienten K der Oberflächenenergie deutlich hervor, z. B. in den Bromiden beim Schmelzpunkte:

$$\begin{array}{lccccccccc} \text{Assoziation} & Li^{\cdot} & > & Na^{\cdot} & > & K^{\cdot} & > & Rb^{\cdot} & > & Cs^{\cdot} \\ K = & (0{,}47) & & 0{,}53 & & 0{,}76 & & 0{,}77 & & 0{,}90 \end{array}$$

Je kleiner K, um so größer ist der Assoziationsfaktor der Molekeln (s. S. 73 ff.).

Die alkylierten Ammoniumbasen haben ein großes Molekularvolum, also eine große Elektroaffinität. Die Assoziationstendenz steigt hier ähnlich wie bei den Alkalimetallen in der umgekehrten Reihe der Molekularvolumina:

Mono- > Di- > Trialkylderivat,
Dimethyl- > Diäthyl- > Dipropyl- > Diamylderivat,
Tetraäthyl- > Tetrapropyl- > Tetraamylderivat.

Was die Halogenide der Alkalimetalle betrifft, so sollte hier bei ein und demselben Kation die Reihenfolge der Polymerisationsgrade gemäß den Atomvolumen der Halogene sich bestimmen lassen:

$$\begin{array}{lccccccc} \text{Assoziation} & F & > & Cl & \geq & Br & \geq & J \\ \text{Atomvolumen} & 16{,}5 & < & 25{,}0 & \leq & 25{,}1 & < & 25{,}7 \end{array}$$

Die Temperaturkoeffizienten K_1 der Oberflächenenergie zeigen für Kaliumsalze (nach F. M. Jaeger) bei den Schmelztemperaturen folgende Reihenfolge:

	KF	KCl	KBr	KJ
Temperaturkoeffizient $K_1 =$	0,33	0,68	0,76	1,58

Hiernach ist im flüssigen Zustande die Polymerie am größten bei den Fluoriden, am geringsten bei den Jodiden.

In der Reihe der Halogenide organischer Basen, d. h. im Falle großer Kationen, ist die Assoziationstendenz umgekehrt:

Chloride < Bromide < Jodide.

Ähnlich den Alkalimetallen scheinen die Verhältnisse bei den Salzen mit Erdalkalimetallionen zu liegen[1]):

Assoziation	Be >	Mg >	Ca >	Sr >	Ba
Atomvolumen	4,9 <	13,3 <	25,3 <	33,5 <	36,2

In diesem Zusammenhang sei noch an eine andere Bedeutung dieser Reihen erinnert. Die Reihe

Th > Al > Ba > Sr > Ca > Mg > H > Cs > Rb > K > Na > Li

ist die Reihe für das Ausflockungsvermögen dieser Ionen für Suspensoide oder Kolloide. Nach J. N. Mukherjee (Chem. Zentralbl. 1922, I, 842) gilt dieselbe Reihe betreffs der Adsorptionsfähigkeit für Kationen durch eine negativ geladene Oberfläche.

Vergleichende Zusammenstellung der nach den osmotischen Methoden ermittelten Assoziationsgrade $\left(x = \frac{1}{i}\right)$ von einigen typischen binären Salzen.

Die bei jedem Solvens in Klammern befindliche Temperatur t bedeutet die angewandte Versuchstemperatur (Siede- oder Schmelzpunkt). Die in eckigen Klammern [] neben den Assoziationsgraden x tabellierten Zahlen bedeuten die entsprechenden i-Werte. Die Dielektrizitätskonstanten ε beziehen sich meist auf die Zimmertemperatur.

[1]) Es muß besonders hervorgehoben werden, daß die Salze mit mehrwertigen Kationen bisher noch ungenügend untersucht worden sind.

Tabelle I.

Angenäherte Assoziationsgrade x einiger typischer binärer Salze (bei v = 10 l).

Solventien	Dielektr.-Konstante ε_{20}	KJ	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_3H_7)_4J$	$N(C_5H_{11})_4J$
Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 . (t = 77°)	2,16 (Drude)	—	—	—	∞
Benzol, C_6H_6 .... (t = 80°)	2,26 (Drude)	—	—	—	∞
Schwefelkohlenstoff, CS_2 ... (t = 47°)	2,64 (Drude)	—	—	—	∞
Naphthalin, $C_{10}H_8$ .... (t = 80°)	$\varepsilon = 3–4$	—	—	—	6
Bromoform, $CHBr_3$ .... (t = 7–8°)	$\varepsilon = 4,4$	—	—	—	3
Chloroform, $CHCl_3$ .... (t = 61°)	$\varepsilon = 4,95$	—	—	4–6	2–2,5
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$ .. (t = 54°)	$\varepsilon \sim 4$	—	3,8	2,8	> 2
Essigsäuremethylester, CH_3COOCH_3 (t = 56°)	7,03 (Drude)	—	—	ca. 2	2
Anilin, $C_6H_5NH_2$ .... (t = −6°)	7,14 (Drude)	—	1,4	> 1,24	—
Methylenchlorid, CH_2Cl_2 .... (t = 41,6°)	8,3 (Walden)	—	—	2	—
Äthylenchlorid, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ (t = 82,3°)	10,4 (Walden)	—	—	1,3	—
Jod, J_2 .... (t = 114°)	≥ 10,3 (Schlundt)	1,7 (Beckm.) (Timm.)	—	—	—
Pyridin, C_5H_5N .... (t = 115,5°)	12,4 (Schlundt)	—	> 1,3	—	—
Phosphoroxychlorid, $POCl_3$. (t = 1,2°)	13,9 (Schlundt) 12,7 (Walden)	—	—	1,27	—
Schwefeldioxyd, SO_2 .... (t = −10°)	16,4	1,27	—	—	—
Aceton, CH_3COCH_3 .... (t = 56°)	21,5 (Walden)	—	—	1,04	1,0
Äthylalkohol, C_2H_5OH...... (t = 78°)	25,8 (Abegg)	0,80[1,25]	0,89[1,12]	—	—
Propionitril, C_2H_5CN .... (t = 97°)	27,7 (Walden)	—	0,72[1,39]	—	—
Methylalkohol, CH_3OH ..... (t = 66°)	31,2 (Abegg)	0,66[1,52]	0,71[1,40]	—	—

Solventien	Dielektr.-Konstante ε_{20}	KJ	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_3H_7)_4J$	$N(C_5H_{11})_4J$
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$ ...... (t = 5,8°)	36,5 (Turner)	—	—	> 0,71 [< 1,41]	> 0,71 [< 1,41]
Acetonitril, CH_3CN .... (t = 81°)	38,8 (Walden)	—	0,67 [1,50]	—	—
Nitromethan, CH_3NO_2 ..... (t = 101,5°)	39,4 (Walden)	—	0,64 [1,57]	—	—
Äthylencyanid, $(CH_2CN)_2$ ... (t = 54,5°)	61,2 (Schlundt) 57,3 (Walden)	—	0,58 [1,72]	—	—
Wasser, H_2O .... (t = 0°)	81 (Turner)	0,54 [1,85]	—	—	—
Formamid, $HCONH_2$ ...... (t = 1,6°)	> 81 (Walden)	0,53 [1,90]	0,53 [1,90]	—	—
Cyanwasserstoff, HCN ..... (t = — 14°)	95 (Schlundt)	0,53 [1,90]	—	—	—

Der konstitutive Faktor des Elektrolyten, welcher in wässerigen Lösungen vielfach gar nicht in Wirkung tritt, erlangt in den nichtwässerigen Lösungen und bei den starken binären Salzen eine hervorragende Bedeutung. Die nichtwässerigen Lösungsmittel erbringen nun den Beweis, daß die Säuren eine andere Art von Elektrolyten darstellen als die Salze, indem sogar die in Wasser hochgradig dissoziierten Säuren, (die ebensogute Elektrolyte sind wie die binären Salze), wie z. B. Chlorwasserstoff, Trichlor- oder Tribromessigsäure, in Solventien, welche die Salze bis zu 90% dissoziieren, praktisch gar nicht dissoziiert sind (s. S. 315 ff.).

Eine wichtige Frage kann auf Grund der Ergebnisse dieser Molekulargewichtsbestimmungen gelöst werden, nämlich: Mit welcher physikalischen Eigenschaft der Lösungsmittel hängt die disgregierende (assoziierte Molekeln aufspaltende) und dissoziierende Kraft gelösten Salzen gegenüber zusammen? Zur Prüfung wählten wir gerade die stärksten binären Jodide, da diese in Wasser und nichtwässerigen Solventien als gute Elektrolyte sich erweisen und zugleich durch ihre Löslichkeit als Vergleichsobjekte sich empfehlen.

Das Resultat der Tabelle I (auf S. 310 f.) über die Salze kann als sehr beachtenswert bezeichnet werden, und zwar, gleiche Verdünnungen (v = 10) vorausgesetzt, zeigt sich folgendes:

Die Assoziationskraft der Lösungsmittel steht im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Dielektrizitätskonstante, indem dasselbe gelöste Salz einen umso höheren Assoziationsgrad x aufweist, je kleiner die Dielektrizitätskonstante ε des lösenden Mediums ist; umgekehrt ist dann die dissoziierende Kraft der lösenden Medien um so größer, je größer diese Dielektrizitätskonstante ε ist. Assoziationskraft und Dissoziationskraft der Lösungsmittel stehen also zueinander in umgekehrter Beziehung, und die dissoziierende Kraft erscheint nur als eine Fortsetzung der disgregierenden oder depolymerisierenden Kraft, welche dem Lösungsmittel innewohnt.

Wenn aber für die eine wie die andere Betätigung des Lösungsmittels dieselbe physikalische Konstante (Dielektrizitätskonstante) von offensichtlicher Bedeutung ist, und wenn gerade für die Ionenspaltung der Salze, sowie für die Verhinderung der Rückwärtsvereinigung dieser Ionen zu Neutralmolekeln die dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels von maßgebendem Einfluß sind, könnte man dann nicht auch für die Spaltung der komplexen Salzmolekeln in einfache und für die Verhinderung ihrer Rückwärtsvereinigung elektrische Ladungen (mit entgegengesetzten Zeichen) dieser „Neutralmolekeln" und dielektrische Gegenwirkungen des Solvens annehmen?

Ganz allgemein: Die Zusammenstellung zeigt uns, daß durch Variation des Lösungsmittels bei ein und derselben Verdünnung ein und dasselbe Salz vom Typus eines binären Jodids MJ alle Zustände der Polymerisation bzw. Depolymerisation und Dissoziation annehmen kann. Bei derselben Verdünnung (und Temperatur) können wir also das gegebene Salz bald in der Form von höchstpolymerisierten Molekeln (scheinbares Molekulargewicht $= \infty$!), bald in der Form von nahezu gänzlich in freie Ionen zerfallenen Molekeln erhalten, und diese erstaunliche Plastizität der scheinbar so fest gefügten Salzmolekel erreichen wir nicht etwa durch die Anwendung von besonderen Energiefaktoren, sondern einfach durch Auflösen bald in einem sogenannten indifferenten Lösungsmittel, bald in einem guten Ionisierungsmittel: doch aus beiden gewinnen wir durch Kristallisation das unveränderte kristallinische Salz wieder!

Wie wir einem gegebenen Kolloid als Sol verschiedene Dispersitätsgrade erteilen können, indem wir — beispielshalber durch Altern oder Kondensation oder geeignete Reduktionsmittel — rotes Goldhydrosol in blaues oder violettes bis schwarzes verwandeln, so

können wir durch geeignete Lösungsmittel (unter Variation der Konzentration und Temperatur) auch die Molekeln eines gelösten Kristalloids (bzw. eines Salzes) kondensieren, indem wir von Ionen zu einfachen Molekeln, von einfachen zu polymeren Molekeln, von diesen zu kolloiddispersähnlichen Zuständen beliebig aufsteigen können. Wir können daher die Zwischenglieder zwischen dem kolloiddispersen und molekular- oder ionendispersen System an ein und demselben Elektrolyten willkürlich synthesieren. Das flüssige Lösungsmittel mit der geringsten Dielektrizitätskonstante gibt uns den höchsten Polymeriegrad des gelösten Stoffes, und umgekehrt, die geringste Molekulargröße mit der Aufspaltung in Ionen erreichen wir im Lösungsmittel mit der höchsten Dielektrizitätskonstante. Die Halbkolloide, wie z. B. einzelne Farbstoffe, Seifen, stellen das Bindeglied zwischen den hochdispersen und den kolloiden Stoffen dar. Bei den Kristalloiden haben wir wiederholt die Vorgänge der Solvatation konstatieren müssen, namentlich bei den polymeren Molekeln in Medien mit geringer Ionisationskraft. Die ähnliche Erscheinung ist charakteristisch für die Kolloide, welche bekanntlich bei diesen als Quellung oder Hydratation (allgemein Solvatation) in Erscheinung tritt, — Solvatation und Gallertbildung sind auch bei Farbstoffen und Seifen bekannt.

Zwischen Kristalloiden und Kolloiden in Lösung bestehen noch in anderer Beziehung gewisse Ähnlichkeiten oder vielleicht Wesensgleichheiten. Temperaturerhöhung bewirkt in Lösungen polymerer Salze eine Verringerung der Molekulargröße, sie kann auch eine Verkleinerung der Dimensionen kolloidaler Teilchen bewirken (vgl. oben). Zusatz von Elektrolyten (bzw. polymeren oder solvatisierten Molekeln) ruft eine Verringerung des Dispersitätsgrades eines Sols hervor, die Teilchengröße nimmt also zu. Nach H. C. Jones (Boltzmann-Festschrift, 1904, 105) führten kryoskopische Messungen von Wasser in Essigsäure oder Ameisensäure bzw. Ameisensäure in Essigsäure oder Essigsäure in Ameisensäure zu dem Schluß, daß diese assoziierte Flüssigkeiten in gegenseitiger Lösung den Assoziationsgrad verkleinern, mit zunehmender Verdünnung fiel z. B. das Molekulargewicht des Wassers in Eisessig von $M_{gef.} = 38{,}8$ auf $M_{gef.} = 21{,}7$. Dem muß entgegengehalten werden, daß nach Brunis und Amadoris kryoskopischen Untersuchungen (Gazz. chim. 40, II, 1 (1910)) Wasser auch in nicht- oder wenig assoziierten Medien, z. B. Bromoform, Dimethylanilin, Veratrol, die einfache Molekulargröße aufweist, wenn die Konzentration gering ist. Nach Turner und English (Journ. Chem. Soc. **105**, 1786 (1914)) ergaben Gemische der beiden polymeren

Salze $N(C_2H_5)_3HCl$ und $N(C_2H_5)_3 \cdot HBr$ in Bromoformlösung eine geringere Depression des Gefrierpunkts, als aus der Summe der einzeln gemachten Beobachtungen gefolgert werden konnte. Die Anzahl der osmotisch wirksamen Molekeln war demnach zurückgegangen bzw. die Molekulargröße der einzelnen Komponenten war durch eine Zunahme des Polymeriegrades erhöht worden. Ein Seitenstück zu diesem Verhalten molekulardisperser (polymerer) Salze finden wir bei den Solen, wenn wir deren Teilchengröße durch Zusatz von Elektrolyten so weit erhöhen, daß eine Ausflockung erfolgt.

Vergleicht man die anorganischen (z. B. salzartigen) Verbindungen mit den organischen (etwa Karbonsäuren, Alkoholen), so ist hinsichtlich der Polymerisation der beiden Körperklassen im allgemeinen das gleiche Verhalten zu konstatieren, sei es, daß wir sie als reine (geschmolzene) Stoffe untersuchen, sei es, daß wir sie in gelöster Form miteinander vergleichen. Hier wie dort treten uns alle Abstufungen sowohl in der homogenen (Autokomplexität, Polymerie, Assoziation) als auch in der heterogenen Komplexbildung (Molekülverbindungen) entgegen. Auch in betreff der physikalischen Eigenschaften (Oberflächenspannung, Wärmeausdehnung, Siedepunkte, kritische Größen usw.) umfassen im allgemeinen die gleichen Gesetzmäßigkeiten sowohl die geschmolzenen Salze als auch die organischen Verbindungen (s. a. W. Herz, Z. f. Eelektroch. **29**, 274 (1923)).

II. Säuren (einbasische Karbonsäuren).

Die Polymerie der freien aliphatischen Alkohole und Säuren im flüssigen Zustand setzt sich auch fort in der Lösung, und zwar in einem so guten dissoziierenden Lösungsmittel, wie es das Wasser ist. So fanden H. C. Jones und H. Getman (Amer. Chem. J. **32**, 308 (1904)) kryoskopisch in wässerigen Lösungen eine mit der Konzentration zunehmende Polymerisation (Jones und Getman gebrauchen die Bezeichnung „Polymerisation") für Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Aceton (nicht Acetamid), Harnstoff, Glyzerin, Fruktose, Glukose, Laktose; — Essigsäure, Oxal- und Bernsteinsäure (nicht aber Weinsäure und Zitronensäure). Während die Alkohole zugleich Hydrate bilden, soll nach Jones und Getman keine der Säuren eine meßbare Tendenz zur Hydratbildung zeigen.

Insbesondere konnten Peddle und W. E. S. Turner (Journ. Chem. Soc. **109**, 685 (1911)) diese Polymerie der Säuren in wässeriger Lösung bestätigen und erweitern, z. B.

Säuren	Konzentration	$M_{gef.}$	M_{the}
$C_6H_5CH_2COOH$	5,038—9,124	183—225	136
$C_6H_5CH(OH)COOH$	5,137—6,908	155—159	152
CH_3CH_2COOH	0,823—15,47	66,8—84,8	74
C_3H_7COOH	1,847—9,605	81,7—99,1	88
C_6H_5COOH	6,088—7,288	235—258	122
o-$C_6H_4(OH)COOH$ ..	3,966—7,436	177—238	138
m-$C_6H_4(OH)COOH$.	4,864—7,986	157—175	138
p-$C_6H_4(OH)COOH$ ..	4,318—7,236	141—157	138
$C_6H_3(OH)_2COOH$ ...	5,556—11,46	188—193	154

Der Polymerie- oder Assoziationsgrad $x = \frac{M_{gef.}}{M_{theor.}}$ bewegt sich in Wasser zwischen 1—2; insbesondere tritt er erheblich bei der Benzoesäure hervor, wo bei Verdünnungen $v \gtrless 2$ die Polymerisation scharf auf Doppelmolekeln $(C_6H_5COOH)_2$ hinweist. Beachtenswert ist der Befund, daß bei den aromatischen Säuren die Polymerie ansteigt in der Reihenfolge $p < m < o$. Es fragt sich nun weiter, bis zu welchen Maximalwerten x ansteigt, wenn an Stelle des guten Dissoziators Wasser ein nichtwässeriges Lösungsmittel mit geringer Dielektrizitätskonstante benutzt wird.

Die nachfolgende Tabelle IIa gibt uns die Antwort auf diese Frage; hierbei haben wir nur die mäßig konzentrierten Lösungen (1 Mol auf etwa 2—5 l) berücksichtigt, indem wir für diese die an-

Tabelle IIa.

Lösungsmittel	Säuren, deren Polymeriegrad x					
	CH_3COOH	$CH_2Br(Cl)COOH$	CBr_3COOH	C_6H_5COOH	$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	$C_{11}H_{23}COOH$
Untersalpetersäure, N_2O_4[1] .	ca. 3	—	2	2	—	—
Phosgen, $COCl_2$[2]	2	—	—	2	—	—
Benzol, C_6H_6[3]	2	2	1,5—2	2	—	1,5—2

[1]) Bruni und Berti, Gazz. chim. **30**, II, 151 (1900); Frankland und Farmer, Journ. Chem. Soc. **79**, 1356 (1901).

[2]) Beckmann, Z. anorg. Ch. **55**, 317 (1907).

[3]) Beckmann, Z. physik. Ch. **2**, 729 (1888); Auwers, ib. **12**, 689 (1893); Paternò, Gazz. chim. **19**, 658 (1889).

Lösungsmittel	Säuren, deren Polymeriegrad x					
	CH_3COOH	$CH_2Br(Cl)COOH$	CBr_3COOH	C_6H_5COOH	$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	$C_{11}H_{23}COOH$
Cyclohexan, C_6H_{12}[1])	2	—		—	—	
Schwefelkohlenstoff, CS_2[2]) ..	—	—		2		
Naphthalin, $C_{10}H_8$[3])	—	—				
Diphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_5$[4])	—	—				
Chloroform, $CHCl_3$[5]) (Bromoform)[6])	5—3	—				
Tetrachlormethan, CCl_4[7]) ...	—	2				
Amylen, C_5H_{10}[8])	—	—	1,5			
Schwefeldioxyd, SO_2[9]) ($\varepsilon = 13$)	1—1,5	—		1,7—1,9	—	

nähernde Gültigkeit der osmotischen Gesetze annehmen. Da die meisten der tabellierten Lösungsmittel eine Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 2{,}2$—4—5 haben, so konnte man gewärtig sein, unter diesen Umständen der Höchstgrenze der Polymerisation nahezukommen.

Übereinstimmend führen die Messungen in den so verschiedenartigen Lösungsmitteln zu dem Höchstwerte $x = 2$. Wenn wir von allen valenzchemischen Betrachtungen absehen, müßten wir z. B. für die Benzoesäure in den organischen Lösungsmitteln als normales (verdoppeltes) Molekulargewicht $M = 244$ setzen, demnach ihr die Formel $2C_6H_5COOH \rightarrow C_{12}H_{10}(COOH)_2$ zuschreiben!

Den Einfluß der Substitution auf den Zahlenwert von x veranschaulichen folgende Beispiele in Benzol bzw. Naphthalin als Lösungsmittel:

[1]) Mascarelli und Benati, Gazz. chim. **39**, II, 642 (1909).

[2]) Beckmann, Z. physik. Ch. **6**, 437 (1890); Riiber, Berl. Ber. **34**, 1060 (1901).

[3]) Auwers, Z. physik. Ch. **21**, 337 (1896).

[4]) Eykman, Z. physik. Ch. **4**, 497 (1889).

[5]) Beckmann, Anm. 2; Landsberger, Berl. Ber. **31**, 458 (1898); Bigelow, Amer. Chem. Journ. **22**, 280 (1890); Dawson, Journ. Chem. Soc. **81**, 512 ff. (1902).

[6]) Ampola und Manuelli, Gazz. chim. **25**, II, 91 (1895).

[7]) P. Walden, Bull. Acad. Imp. St. Petersburg, **1915**, 236.

[8]) Nernst und Hohmann, Z. physik. Ch. **11**, 367 (1893).

[9]) Beckmann, Z. anorg. Ch. **55**, 382 (1907).

	x =
C_6H_5COOH	2 (s. o.)
$C_6H_4(OH)COOH$	1,5—2[1])
Monomitro: o-(m- u. p-)$C_6H_4(NO_2)COOH$	1,5—2[1])
Dinitro: $C_6H_3(NO_2)_2COOH$	1—1,5[1])
Trinitro: s-$C_6H_2(NO_2)_3COOH$	1[1])
$C^9H_5CO \diagdown$ O .... $C_6H_5CO \diagup$	$\gtrsim 1$[2])

Wenn nun ein Stoff, wie z. B. die Essigsäure, in Dampfform und in Lösung zu Molekulargrößen führt, die auf das Doppelte der einfachsten Formel CH_3COOH hinweisen, so sind das — ohne jede voreingenommene Ansicht über die Konstitution dieses Stoffes — Tatsachen, die nicht leichthin übersehen werden dürfen, sondern uns zur Revision unserer Konstitutionsformeln veranlassen sollten. Diese Tatsachen an sich zwingen uns zur Annahme von Doppelmolekeln $(CH_3COOH)_2$, genau wie wir zur Annahme von Molekeln $(NO_2)_2$ gezwungen werden. Die verdoppelte Molekel der Essigsäure stellt dann eine Dikarbonsäure dar. Für die mehrbasischen Säuren gilt als charakteristisch, daß sie stufenweise ihre Säurewasserstoffe durch Metalle ersetzen lassen, saure Salze bilden können. Tatsächlich sind nun zahlreiche Beispiele solcher sauren und übersauren Salze in der Literatur bekannt, z. B[3].) mit Ameisensäure: $HCOONa \cdot HCOOH$, Essigsäure: $CH_3COONa \cdot CH_3COOH$ und $CH_3COONa \cdot 2CH_3COOH$, Chloressigsäure: $CH_2Cl \cdot COOK \cdot CH_2ClCOOH$, Benzoesäure: $C_6H_5COOK \cdot C_6H_5COOH$, oder $HCOOK \cdot 3$ (bzw. 2 und 1) $HCOOH$, oder $CH_3COONa \cdot (CH_3COOH)_x$, wie noch unlängst Kendall und Adler (Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1470 (1921)) durch Isolierung direkt nachgewiesen haben, oder die sauren Salze der Seifen, z.B. $C_{17}H_{33}COOMe \cdot C_{17}H_{33}COOH$ (Mc Bain und Mitarbeiter, 1918). Auch G. Bredig (Z. f. Elektroch. **24**, 285 (1918)) hat auf Grund der Messung der katalytischen Abspaltung von CO_2 aus Ketokarbonsäuren die Schlußfolgerung gezogen, daß die Karbonsäuren mit Basen saure Salzkomplexe bilden.

Die nächste Tabelle IIb veranschaulicht das Verhalten typischer Säuren im ganzen Gebiet der ionisierenden bzw. disgregierenden Lösungsmittel, indem die Diel.-Konstante zwischen $\varepsilon_{20} = 2,2$ bis 95 sich erstreckt.

---

[1]) Auwers, Z. physik. Ch. 21, 337 (1896).

[2]) Beckmann, Z. physik. Ch. 2, 729 (1888); Auwers, ib. **12**, 689 (1893); Paternò, Gazz. chim. **19**, 658 (1889).

[3]) Vgl. auch P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 93 ff. (Stuttgart 1922). Über ultrasaure Salze s. a. Bruni, Z. physik. Ch. **69**, 69 (1909).

Tabelle II b.

Angenäherte Assoziationsgrade x verschieden starker Säuren (bei v = 5—10 l).

Solventien	Dielektrizit.-Konstante ε	Pikrinsäure	CCl_3COOH	CH_3COOH	C_6H_5COOH
		Ostwaldsche Konstante			
		K = 1,6·10⁻	$K = 3 \cdot 10^{-1}$	$K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$K = 6{,}8 \cdot 10^{-5}$
Benzol	2,26		1,5	2	1,9
Tetrachlorkohlenstoff	2,56		—	> 2	—
Untersalpeters. N_2O_4	2,56		1,6—1,8	2 (2,3)	2
Schwefelkohlenstoff	2,6			—	2—2,2
Phosgen, $COCl_2$	? (ca. 2—3)			2	
Zinnbromid, $SnBr_4$	? (ca. 3—4)			2—3,8	
Naphthalin, $C_{10}H_8$	?				1,6—1,8
Äther	4,2				1—1,2
Bromoform	4,45			1,6—2,9	
Diphenylamin	? (ca. 3—5)	1,05		—	
Chloroform	4,95	1	> 1	$> 1{,}6$	1,7
Methylacetat	7,1	1	—	—	1
Essigsäure	9,7 bzw. 6,0	1	—	(1,5—2—3)	1
Phenol	9,7		—	1,2	1,09
Äthylenchlorid	10,4		1,4—1,7	2	1,5—1,7
Pyridin, C_5H_5N	12,4		—	—	1 (Salizylsäure)
Phosphoroxychlorid, $POCl_3$	13		0,93	1,3(—2,2)	1,2—1,4
Urethan, $CO(NH_2)C_2H_5$	13,6			—	1
Ammoniak, NH_3	ca. 16,2			1,6—2,0	—
Schwefeldioxyd, SO_2	ca. 13			1,5	2
Acetophenon, $CH_3COC_6H_5$	18,1—15,6	1		—	≥ 1
Aceton	21,5	1		1,0	1,0
Äthylalkohol	25,8	1		—	1,0
Nitrobenzol	36,5	1		1,9—2	$> 1{,}8$
Äthylencyanid	57—61	—		—	1,5
Ameisensäure	57 bzw. 48	0,85	< 1	$> 1{,}1$	—
Wasser, H_2O	> 80	($i > 1{,}5$)	($i \geq 1{,}5$)	($> 1{,}0$ Roth)	2[1]
Formamid, $HCONH_2$	> 84	—	0,81		
Blausäure, HCN	95	1	1		
Schwefelsäure, H_2SO_4	> 81			ca. 0,6	0,6

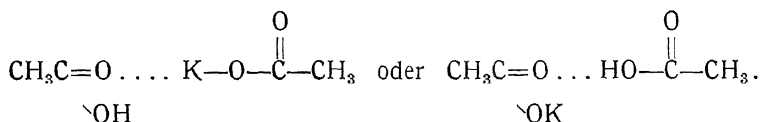
Es ist das Verhalten dieser Klasse von Elektrolyten tatsächlich eigentümlich. Die für die Salze charakteristischen großen Assoziationsgrade sind hier nicht vertreten, indem der Höchstwert für die Assoziation etwa 2 beträgt. Zugleich sind aber hier auch die hohen Dissoziationsgrade (bis zu 90% bei den Salzen) gar nicht vor-

[1]) Turner, Soc. **99**, 695 (1911).

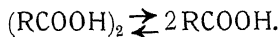
handen, trotzdem die Pikrinsäure und Trichloressigsäure in Wasser sich gleich den binären Salzen verhalten. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Solvens ist demnach bei den Säuren sowohl hinsichtlich der Depolymerisationsreaktion $(RCOOH)_2 \rightleftarrows 2\,RCOOH$ als auch betreffs der Ionendissoziation $RCOOH \rightleftarrows RCOO' + H^{\cdot}$ ganz erheblich herabgemindert.

Kurz zusammengefaßt: In den nichtwässerigen Lösungsmitteln, ob starken oder schwachen Dissoziatoren, verhalten sich sowohl die starken wie die schwachen binären Säuren ganz abweichend von den typischen binären Salzen, — sie erscheinen osmotisch als sehr wenig empfindlich gegen das lösende Dielektrikum und als sehr wenig dissoziiert. Tatsächlich erweisen Leitfähigkeitsmessungen an den stärksten Monokarbonsäuren in nichtwässerigen Lösungsmitteln, daß hier äußerst schlecht leitende Lösungen, also Semi- oder Pseudoelektrolyte, vorliegen.

Eine andere, weniger geklärte Frage ist die nach der Konstitution dieser sauren Salze von Monokarbonsäuren. Unter den möglichen Formulierungen wollen wir mit R. Weinland[1]) der folgenden von P. Pfeiffer vorgeschlagenen den Vorzug geben, z. B. Kaliumbiazetat:

$$CH_3C\overset{\diagup\!\!\!\;}{=}O \ldots K{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3 \quad \text{oder} \quad CH_3C{=}O \ldots HO{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3.$$
$$\diagdown OH \qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown OK$$

Hier handelt es sich um die Anlagerung eines sauerstoffhaltigen Moleküls (z. B. der Essigsäure CH_3COOH) an das Metallatom (I), etwa entsprechend den Oxoniumsalzen [R. O]. HCl, oder an die CO-Grüppe (II).

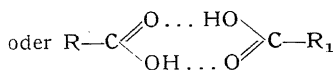
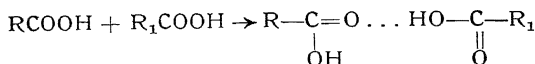
Ähnlich den freien Radikalen stellen die Karbonsäuren einen Gleichgewichtszustand zwischen monomolekularen und (meist) bimolekularen Formen dar:

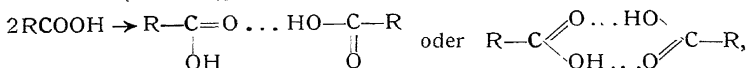
$$(RCOOH)_2 \rightleftarrows 2\,RCOOH.$$

Auf Grund der Affinitätsabsättigung am Sauerstoff lassen sich, analog den Molekülvereinigungen der Karbonsäuren mit anorganischen Säuren, auch die Verbindungen der Karbonsäuren untereinander auf den Typus der Oxoniumsalze zurückführen.

[1]) R. Weinland, Einführung in die Komplexverbindungen, S. 395 (Stuttgart 1919).

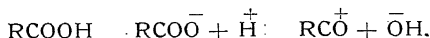
P. Pfeiffer (Berl. Ber. **47**, 1580 (1914)) hat zuerst diese Betrachtungsweise systematisch durchgeführt und folgendermaßen symbolisiert:

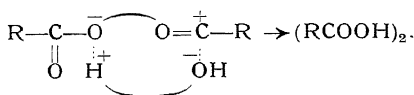
$$RCOOH + R_1COOH \rightarrow \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{R{-}C{=}O}} \ldots \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{HO{-}C{-}R_1}}$$

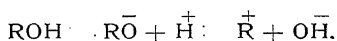
$$\text{oder } R{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \ldots HO\diagdown \\ \diagdown OH \ldots O\diagup\!\!\!\!\diagup\end{matrix}C{-}R_1$$

Ist $R = R_1$, so gelangen wir zu der Polymerie (Bimerie) der Karbonsäuren $(RCOOH)_2$ überhaupt:

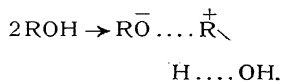
$$2RCOOH \rightarrow \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{R{-}C{=}O}} \ldots \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{HO{-}C{-}R}} \quad \text{oder} \quad R{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \ldots HO\diagdown \\ \diagdown OH \ldots O\diagup\!\!\!\!\diagup\end{matrix}C{-}R,$$

d. h. zu einer bimolekularen Form dieser Säuren.

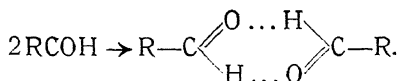
Zu den gleichen polymeren Säureformen gelangt man auch, wenn man die Säuren als amphotere Elektrolyte auffaßt, für die das folgende Dissoziationsschema gilt:

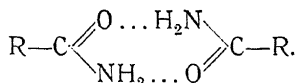
$$RCOOH \rightleftarrows RCO\overset{-}{O} + \overset{+}{H} ; \quad RC\overset{+}{O} + \overset{-}{O}H.$$

Läßt man diese Molekeln infolge ihrer verschiedenen Ladungen etwa paarweise gegeneinander sich richten, so erhält man:

$$\underset{\displaystyle O\;\;\overset{+}{H}}{\underset{\|\;\;\;\vdots}{R{-}C{-}\overset{-}{O}}} \frown \underset{\displaystyle \overset{-}{O}H}{\underset{\vdots}{O{=}\overset{+}{C}{-}R}} \rightarrow (RCOOH)_2.$$

Doch nicht allein die Karbonsäuren, sondern auch die Alkohole und Phenole, sowie die Aldehyde, zum Teil auch die aliphatischen Ketone, die Säureamide u. a. zeichnen sich durch die große Fähigkeit zur Autokomplexbildung aus, d. h. ihre Molekeln treten in polymolekularer Form auf. Ähnlich den Säuren dissoziieren auch die Alkohole in zweierlei Weise:

$$ROH \rightleftarrows R\overset{-}{O} + \overset{+}{H} ; \quad \overset{+}{R} + \overset{-}{OH}.$$

Lassen wir auch hier diese in den Einzelmolekeln ruhende zweiseitige Ionisationstendenz sich betätigen, so könnten Assoziationen etwa im folgenden Sinne zustande kommen:

$$2ROH \rightarrow R\overset{-}{O} \ldots . \overset{+}{R}\diagdown$$
$$H \ldots . OH.$$

Bei den Aldehyden RCOH ist vielleicht an eine Assoziation ähnlich einer Oxoniumsalzbildung zu denken:

$$2\,RCOH \rightarrow R-C\begin{matrix}\diagup O \ldots H \diagdown \\ \diagdown H \ldots O \diagup\end{matrix}C-R.$$

Ähnlich könnte man auch die amphoteren Säureamide formulieren:

$$R-C\begin{matrix}\diagup O \ldots H_2N \diagdown \\ \diagdown NH_2 \ldots O \diagup\end{matrix}C-R.$$

Nach G. Bredig (Z. f. Elektroch. **24**, 298 (1918)) findet die Salze
ziation der Säuren nur in denjenigen Lösungsmitteln statt, in Wildung
die Säuren saure Salzkomplexe mit Basen bilden können; jede Knahezu
säure bildet mit Basen solche saure Salzkomplexe, nicht aber demnach
säure. Diese ist aber monomer (s. S. 219). Vom Standpu sondern
Hantzschschen Lehre[1]) von den echten und Pseudosäuren Tatsache
die isomerisierende Wirkung der Lösungsmittel auf die Ka als auch
gedacht werden. Die Karbonsäuren werden je nach der dieser Er-
Solvens ein bewegliches Gleichgewicht zwischen Pseu
RCO · OH $\rightleftarrows$ echte Säure $\{RCO_2\}$ H (optisch identisch mit
und Ionen) darstellen, indem bald die Pseudo-, bnung.
Form vorwaltet. Stark isomerisierend wirken Wasser,
Äther, aber auch Methylal, Aceton u. a., indem sie rmel? — Wenn
bilden, dagegen sind chemisch (und auch optis el LiCl beigelegt
Paraffinkohlenwasserstoffe, ihre niedrig substituierten ens in Lösungen
derivate, auch Schwefelkohlenstoff, Benzol, Nitrob n nichtwässerigen
Z. f. Elektroch. **24**, 201 (1918)). Die letztgenann el $(LiCl)_x$ zukommt;
sind nun vornehmlich diejenigen, welche die Exi ulieren als CdJ_2, je-
(bimeren) Formen der Säuremolekeln begünstig uchen mit den Mole-
man folgern, daß in erster Reihe die Pseudoform wenn wir von einem
bildung neigen, — die sauren Salze sind da formel des Aluminium-
sammenlagerungsprodukte der echten Säuref wissen, daß dasselbe
Pseudoform als Neutralteil. n wässerigen Lösungen
es nur typische Beispiele

III. Basen. chen der allgemein ver-

Die chemischen Antipoden der Säuren igen und den tatsächlichen,
fassend wollen wir auch deren Molekula h ergebenden Verhältnissen.
ndes ist in mehrfacher Hin-

[1]) Auf die jüngste, während des Druckes
suchung von A. Hantzsch (Z. f. Elektroch Elektrolyte muß diese Poly-
hingewiesen werden. zum Ausdruck gebracht werden,

Lösungsmitteln überschauen. Im Gegensatz zu den Säuren, deren Dampfdichten bereits einen polymeren Zustand der Molekeln anzeigten, ergeben die Basen (aliphatische und aromatische Amine) sowohl im Dampfzustande aus den Dichten, als auch im flüssigen Zustande auf Grund der Kapillaritätskonstanten und der Verdampfungswärmen (vgl. oben) das einfache Molekulargewicht. Die Untersuchung der Basen in Lösung führt zu demselben Schluß, wie die folgende Übersicht Tabelle III zeigt.

Tabelle III.

Angenäherte Assoziationsgrade x verschieden starker Basen (bei v = ca. 5 l).

Solventien	Dielektr.-Konstant.	Äthylamin	Anilin	Diphenylamin	p-Toluidin	Piperidin	Methylanilin
		Ostwalds Affinitätskonstante					
		K = $5{,}6 \cdot 10^{-4}$	K = $4{,}6 \cdot 10^{10}$		K = $2 \cdot 10^{-9}$	K = $1{,}6 \cdot 10^{-3}$	K = ca. $1 \cdot 10^{-9}$
Benzol (t = 5,4°) ...	2,2	< 1,2	1,1	1 (80°)	1—1,1	1,1	—
Naphthalin	—	—	1	1	1	1,1	—
Bromoform	4,5	—	1	—	—	—	—
Äther	4,3	—	1	1	—	—	—
Anilin, $C_6H_5NH_2$ ...	7,3	—	$\overline{>}$ 1	—	1,1	1	—
Essigsäure, CH_3COOH	9,7—6,1	—	1,08	—	—	—	—
Phenol, C_6H_5OH ...	9,6	—	1,05	—	$\overline{<}$ 1	—	$\overline{<}$ 1
Pyridin, C_5H_5N	12,4	—	—	1	—	—	—
Urethan, $OC(NH_2)OC_2H_5$ ..	13,6	—	—	—	—	—	1,03
Ammoniak, NH_3 ...	16,2—22	—	$\overline{<}$ 1	—	—	—	—
Acetophenon	18,1	—	1	—	—	—	—
Aceton.............	21,5	—	1	1	1	—	1
Alkohol	25,8	—	—	1	—	—	—
Propionitril, C_2H_5CN	27,7	—	—	1	—	—	—
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	36,5	—	≥ 1	1	1	ca. 1,2	1
Methylrhodanid, CH_3SCN	35,9	—	—	1	—	—	—
Acetonitril, CH_3CN .	38,8	—	—	1	—	—	—
Nitromethan, CH_3NO_2	39	—	—	1	—	—	—
Wasser (t = 0°)	88	< 0,97 > 1,0	< 1,1 (Turner) (Loomis)	—	—	—	—
		$C_4H_9 \rangle NH$ C_4H_9					Nitroanilin
Formamid, $HCONH_2$	> 84	> 1	—	—	—	—	1

Der Augenschein lehrt uns, daß selbst in den Lösungsmitteln mit der geringsten Ionisationskraft ($\varepsilon \geq 2$) die Basen (Amine) praktisch monomer gelöst sind. Gleichzeitig sind ihre Lösungen in diesen Medien Nichtleiter (oder äußerst schlechte Leiter) für den elektrischen Strom, — eine Ausnahme tritt nur in Wasser (oder in sauren Lösungsmitteln) ein, wenn vorher eine Solvatbildung (Hydratation oder Salzbildung) stattgefunden hat.

C. Schluß.

Die Tatsache, daß gerade für die relativ einfach gebauten Salze bzw. für die typischen binären Elektrolyte die Autokomplexbildung und Solvatation in den verschiedenartigen Lösungsmitteln nahezu als die normale Zustandseigenschaft anzutreffen ist, daß demnach die Molekeln dieser Salze nicht einfach zusammengesetzt, sondern mehr oder weniger polymer und solvatisiert sind, — diese Tatsache steht fest und hat ihre Bedeutung sowohl in theoretischer als auch in praktischer Beziehung. Gerade die große Verbreitung dieser Erscheinung verdient eine besondere Beachtung.

I. Valenzlehre und Konstitutionsbestimmung.

Was besagt dann heute eine einfache Molekularformel? — Wenn z. B. dem Lithiumchlorid einerseits die Strukturformel LiCl beigelegt wird, andererseits aber auf Grund seines Verhaltens in Lösungen — namentlich bei größeren Konzentrationen sowie in nichtwässerigen Lösungsmitteln — unzweifelhaft eine Komplexformel $(LiCl)_x$ zukommt; oder wenn wir das Cadmiumjodid strukturell formulieren als CdJ_2, jedoch seit Hittorfs klassischen Überführungsversuchen mit den Molekulargrößen $(CdJ_2)_3$ und $(CdJ_2)_2$ operieren; oder wenn wir von einem dreiwertigen Aluminium reden und die Strukturformel des Aluminiumbromids $AlBr_3$ schreiben, trotzdem wir längst wissen, daß dasselbe nicht nur in Dampfform, sondern sogar in wässerigen Lösungen polymer als Al_2Br_6 auftritt, so sind dies alles nur typische Beispiele einer offensichtlichen Unstimmigkeit zwischen der allgemein verbreiteten Formulierung derartiger Verbindungen und den tatsächlichen, in den Lösungen aus Avogadros Regel sich ergebenden Verhältnissen. Eine Änderung dieses unleidlichen Zustandes ist in mehrfacher Hinsicht zu wünschen:

1. In unseren Strukturformeln der Elektrolyte muß diese Polymerie (Assoziation) äußerlich zum Ausdruck gebracht werden,

sei es durch besonderen Druck der Atomsymbole, oder sei es durch einen Index an der gewöhnlichen Bruttoformel;

2. bei der Darstellung des inneren Baues der Molekeln muß die Polymerie bzw. die Bindung bei dieser Autokomplexbildung ihrem Wesen nach genauer und klarer fixiert und durch besondere Symbole veranschaulicht werden;
3. die klassische Valenzlehre soll hierbei tunlichst erhalten bleiben, da ihre Bedeutung, namentlich auf dem Gebiete der Konstitutionsforschung organischer Verbindungen, fest begründet ist;
4. das Vorkommen polymerer Molekeln, namentlich in nichtwässerigen Lösungen von Salzen und Säuren, ist bei der Untersuchung chemischer Umsetzungen und bei der Deutung des Reaktionsverlaufes mehr als bisher zu beachten, und schließlich ist;
5. bei der Verwendung der einfachen Molekularformeln festzuhalten, daß die letzteren für einen Idealzustand berechtigt sind, sei es im Gaszustande bei hohen Temperaturen und gewöhnlichem Druck, oder bei niedrigeren Temperaturen unter erheblich vermindertem Druck $p \geqq 0$, sei es in Lösungen bei extremen Verdünnungen und im Lösungsmittel von der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon \overline{>} 2$, — in beiden Zuständen soll eine Ionendissoziation der einfachen Molekel vermieden sein.

Daß im Kristall die Kräfte, welche die einzelnen Atome zusammenhalten, nicht in den Rahmen der chemischen Valenzlehre passen, ist augenscheinlich. In einem Kochsalzwürfel sind um jedes einwertige Natriumatom (bzw. Na-Ion) unmittelbar sechs einwertige Chloratome (bzw. Chlorionen), und umgekehrt, um je 1 Chlorion 6 Natriumionen fest gruppiert. Wir können valenzchemisch nicht ohne weiteres sagen, warum dies so ist bzw. warum es gerade die Würfelform sein muß. Die Kristallchemie ersteht daher als ein neues Gebiet neben der alten Valenzchemie und Lehre von den stabilen chemischen Molekeln.

Metallteilchen sind im kolloidalen Zustande aus sehr kleinen Kristallen von gleicher Struktur wie große Kristalle aufgebaut; dieses hat Scherrer mittels der X-Strahlen nachweisen können. Zwischen Kolloidpartikeln und molekulardispersen Gebilden gibt es Bindeglieder oder Übergänge bzw. ein und derselbe Stoff kann je nach der Natur des Lösungsmittels bald kolloidal, bald molekulardispers auftreten.

In den Lösungen, insbesondere in den konzentrierteren, sowie

in den nichtwässerigen haben wir für binäre typische Salze MeX, für die Karbonsäuren u. a., fast durchweg polymere Molekeln vor uns, also Komplexe (MeX)n, wo n = 2, 3, 4 und mehr sein kann. In Lösungsmitteln mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon \sim 2$ ist diese Polymerie nach den osmometrischen Befunden noch weiter gesteigert worden, indem die Salzmolekeln sich ähnlich wie die Kolloide verhalten. Liegt es da nicht nahe, anzunehmen, daß in diesem Zustande auch die gelösten Salzmolekeln als komplexe Kristall-(Ionen-)gitter fortexistieren bzw. je nach der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels und der Konzentration ein Gleichgewicht zwischen „Kristallmolekeln" $\rightleftarrows$ chemischen Molekeln darstellen?

Es sei dabei auf folgendes hingewiesen. J. Ch. Ghosh (Z. f. physik. Ch. **98**, 212 (1921)) geht bei der Entwicklung seiner Theorie einer totalen Dissoziation der starken binären Elektrolyte in Lösungen von der Annahme aus, daß die Ionen innerhalb der Lösung z. B. von KCl in einem Würfelraumgitter angeordnet sind.

C. V. Raman (Nature **111**, 428; Ref. Chem. Zentr. 1923, I, 1301) hat die Anschauungen W. H. Braggs — wonach die letzte Einheit der Kristallstruktur oder das elementare Parallelepiped nicht die chemische Molekel, sondern ein Komplex aus 2, 3 oder 4 Molekeln sei — auch auf die Flüssigkeiten übertragen, indem er auf die Existenz der flüssigen Kristalle und die glasige Form von unterkühlten Flüssigkeiten hinweist. Bragg (l. c. 428, bzw. Chem. Zentralbl. 1923, I, 1302) präzisiert diese Annahme dahin, daß gegebenenfalls stattfindende Assoziation im flüssigen Zustande in der geordneten Art des zugehörigen Kristalls sich zu vollziehen strebt. P. Debye und E. Hückel (Physik. Zeitschr. **24**, 205 (1923)) lassen in der unmittelbaren Umgebung jedes Ions die entgegengesetzt geladenen im Mittel an Zahl überwiegen und erblicken „mit Recht eine Analogie zum Kristallbau des NaCl-Typus, wo jedes Na-Ion unmittelbar von 6 Cl-Ionen und jedes Cl-Ion von 6 Na-Ionen umgeben ist", sie warnen aber, das Bild von einer Gitterstruktur des gelösten Elektrolyten (s. o. Ghosh) zu wörtlich zu nehmen.

Die Rückwirkung der Molekülverbindungen auf die Weiterentwicklung der Valenzlehre äußerst sich u. a. in der jüngst erschienenen Monographie von R. Kremann: Die Restfeldtheorie der Valenz auf Grund der organischen Molekülverbindungen (Stuttgart, F. Enke, 1923).

Daß allmählich an Stelle des einen Valenzbegriffes, wie ihn die klassische Valenzlehre gegeben hatte, viele Valenzhilfsbegriffe — Rest-, Neben-, Partial-, Molekülvalenzen, indirekte Bindung usw. — haben treten können oder treten müssen, beweist wohl, daß wir heute

in ein Stadium des Umbaues oder Abbaues getreten sind. Immer häufiger tritt das Bestreben nach einer elektronentheoretischen Deutung der Valenzwirkungen und -gesetze auf. Es seien insbesondere die Untersuchungen von Kossel (1916) erwähnt und an sie lehnt sich neuerdings A. Magnus (Z. anorg. u. allg. Ch. **124,** 289 (1922)) an, welcher das Valenzproblem namentlich in der Komplexchemie auf rein elektrostatische Kräfte zurückführen will. Der Ersatz der bisherigen Atomkonstitutionsformeln durch Elektronenkonstitutionsformeln nimmt an Umfang, wie an Bedeutung immer mehr zu, und an Stelle der früheren Ansichten, die den Elektronen (negativen) in der Molekel bestimmte Ruhelagen zuwiesen (G. N. Lewis, J. Langmuir u. A.), treffen wir in jüngster Zeit aussichtsreiche Vorstellungen, welche die Deformierbarkeit der Elektronenhüllen (K. Fajans, 1923) und die Konstitution der Elektronenbahnen (C. A. Knorr, Z. anorg. u. allg. Chemie **129,** 109 (1923)) in den Molekeln mit den Eigenschaften der chemischen Verbindungen ursächlich verknüpfen. Die an den heteropolaren Verbindungen (z. B. den typischen binären Salzen) in Lösungen nahezu normal auftretende Polymerie (Autokomplexbildung, Assoziation), die kausale Abhängigkeit derselben von der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel, die weitverbreitete Solvatation dieser polymeren Molekeln, — diese Tatsachen verdienen auch vom elektronentheoretischen Standpunkt eine erhöhte Beachtung und Bearbeitung.

II. Polymerie und elektrolytische Dissoziation überhaupt.

Bereits 1901 zog ich aus dem damals vorliegenden experimentellen Material, insbesondere auf Grund der ausführlichen eigenen ebullioskopischen Messungen in Schwefeldioxyd (Walden u. Centnerszwer, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg, 1901, Juni, S. 111; s. auch Z. anorg. Ch. **30**, 241 (1902)) den folgenden Schluß:

„. . . Gerade die Häufigkeit des Vorkommens von Polymerie der Elektrolyte in den verschiedenartigsten Lösungsmitteln sowie bei den verschiedenartigen Salztypen und Elektrolyten legt die Annahme nahe, daß die Existenz von polymeren Molekeln der Elektrolyte — anstatt den Ausnahmefall zu bilden — das normale Phänomen ist, daß in Lösungen alle Elektrolyte erst als polymere Molekeln existieren, wobei je nach der Natur des Elektrolyten und je nach dem chemischen Typus des Lösungsmittels die Depolymerisation bei verschiedener Konzentration beginnen kann."

Alsdann habe ich an Lösungen typischer binärer Salze in Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante ε (z. B. Chloroform $\varepsilon = 4{,}95$, Methylenchlorid $\varepsilon = 8{,}3$) nachweisen können, daß die Dielektrizitätskonstante der Lösung erheblich ansteigt bzw. hieraus hohe Werte für die Dielektrizitätskonstante ε der Salze selbst sich ergeben. Beide Eigenschaften der Salzmolekeln, d. h. die hohe Polymerie und die große Dielektrizitätskonstante dieser typischen besten Elektrolyte, habe ich in Beziehung zu ihrer Dissoziationstendenz gesetzt und gefolgert, „... daß der Vorgang der Disgregation (oder Depolymerisation) der polymerisierten Salzmolekeln den Vorgang der Ionenspaltung verursacht und auslöst" (Walden, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 1649 (1913)).

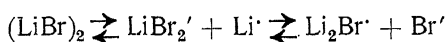
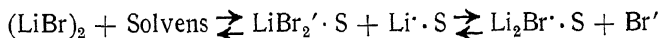
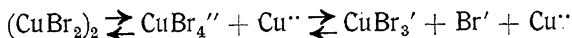
Geht man von der Vorstellung aus, daß im allgemeinen bei gleichbleibender Ladung ein Kation um so weniger befähigt ist, andere Reste an sich zu binden, je größer sein Radius ist, so kann man folgern, daß ein Kation mit kleinem Eigenradius die Tendenz zur Vergrößerung dieses Radius durch Anlagerung von Molekeln des Solvens oder durch Autokomplexbildung betätigen wird. Mit der Vergrößerung des Radius nimmt aber die Dissoziationsfähigkeit zu, da Abegg und Bodländer (Z. anorg. Ch. **20**, 475 (1899)) gezeigt haben, daß bei komplexen Ionen die Elektroaffinität größer ist als diejenige des Einzelions. Diese Komplexbildung kann nun als Autokomplexbildung mit einer Polymerisation der Salzmolekeln verknüpft werden, z. B. Lithiumbromid:

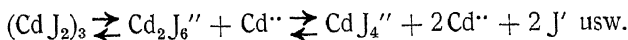
$$(LiBr)_2 \rightleftarrows LiBr_2' + Li^{\cdot} \rightleftarrows Li_2Br^{\cdot} + Br'$$

bzw. Solvatbildung:

$$(LiBr)_2 + \text{Solvens} \rightleftarrows LiBr_2' \cdot S + Li^{\cdot} \cdot S \rightleftarrows Li_2Br^{\cdot} \cdot S + Br'$$

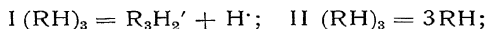
oder Kupferbromid:

$$(CuBr_2)_2 \rightleftarrows CuBr_4'' + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows CuBr_3' + Br' + Cu^{\cdot\cdot}$$

oder das Hittorfsche klassische Beispiel Cadmiumjodid, CdJ_2, z. B.

$$(CdJ_2)_3 \rightleftarrows Cd_2J_6'' + Cd^{\cdot\cdot} \rightleftarrows CdJ_4'' + 2\,Cd^{\cdot\cdot} + 2\,J' \text{ usw.}$$

Auf Grund der Tatsache, daß in einigen Lösungsmitteln die molekulare Leitfähigkeit λ mit zunehmender Verdünnung v abnimmt, anstatt, wie in wässerigen Lösungen, zuzunehmen, hatten alsdann Steele, Mc Intosh und Archibald (Z. physik. Ch. **55**, 179 (1906)) die Hypothese aufgestellt, daß zwei oder drei Molekeln des gelösten Nichtelektrolyten (z. B. Äther $(C_2H_5)_2O$ oder Aceton CH_3COCH_3) mit

einer Molekel des Lösungsmittels sich vereinigen und einen salzartigen Elektrolyten bilden. Diese solvatisierten Autokomplexmolekeln, z. B. $[(C_2H_5)_2O]_n \cdot HX$ in flüssigem Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff, dissoziieren nun in Ionen; mit zunehmender Verdünnung depolymerisieren sie sich aber, infolgedessen kann hierbei die letztere Wirkung diejenige der Dissoziationszunahme überkompensieren und eine Abnahme der Leitfähigkeit herbeiführen.

Diese in nichtwässerigen Lösungsmitteln weitverbreitete Erscheinung (Abnahme von λ mit steigendem v) führt auch W. Nernst (vgl. Theoretische Chemie, 8. Aufl. 433, (1921)) auf Polymerie der gelösten Molekeln und nachherige stufenweise Dissoziation zurück:

$$\text{I } (RH)_3 = R_3H_2' + H^\cdot; \quad \text{II } (RH)_3 = 3RH;$$

während etwa die polymere Säure $(RH)_3$ ein guter Ionenbildner ist, ist die monomere Säure HR ein sehr schwacher Elektrolyt.

Ebenso gelangte A. Sachanov (Z. physik. Ch. **80**, 20 (1912)) unter Zugrundelegung der Abegg-Bodländerschen Theorie von der Elektroaffinität zu der Anschauung, daß — neben der Dielektrizitätskonstante des Solvens — die elektrolytische Dissoziation durch die Elektroaffinitäten der Ionen des gelösten Stoffes und durch die Bildung von Solvaten und komplexen Ionen bedingt wird; da die Elektroaffinität der letzteren größer ist als diejenige der primären Ionen, so ist auch die Dissoziationstendenz gesteigert. In Solventien mit kleinen Dielektrizitätskonstanten können nur Komplexverbindungen (d. h. polymerisierte Molekeln des gelösten Stoffes in Verbindung mit Molekeln des Solvens) solche Komplexionen mit erhöhter Elektroaffinität bilden. Durch Verdünnung wird ein Zerfall der Komplexe und Komplexionen bewirkt, daher muß dann die molare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung eine Abnahme erfahren.

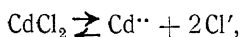
Will. E. Steph. Turner untersuchte gemeinsam mit C. Th. Pollard (Journ. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914)) teils kryoskopisch, teils ebullioskopisch in 23 verschiedenen Solventien die Molekulargewichte der Salze alkylierter Ammoniumbasen; er fand, daß die Assoziation (Polymerie) der Salze um so größer ist, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Solvens ist und daß elektrolytische Dissoziation und molekulare Assoziation Erscheinungen eines allgemeinen Phänomens sind.

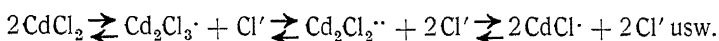
Aus allem ist zu folgern, daß tatsächlich die Polymerie der elektrisch neutralen, aber polar konstituierten Salzmolekeln den Ausgangspunkt oder die Vorbedingung für die Aufspaltung in Ionen darstellt, die Ionendissoziation vollzieht sich dabei stufenweise vom

Zusammengesetzten zu immer Einfacherem. Von den Molekeln jedes Elektrolyten, insbesondere des typischen binären Salzes, gehen starke Kraftfelder aus, welche eine Assoziation der Einzelmolekeln untereinander (Autokomplexbildung, Polymerisation) oder mit fremden Molekeln Solvatation, „Molekülverbindungen") bewirken.

III. Elektrische Leitfähigkeit.

Wenn eine nicht allzu verdünnte Salzlösung den Elektrolyten in polymolarer Form enthält, also der Elektrizitätstransport teils durch die Ionen der monomolekularen Form, teils durch die Ionen der verschieden polymerisierten Molekeln besorgt wird, so setzt sich das Leitvermögen aus der Beweglichkeit von Ionen zusammen, die mit der Verdünnung ihre Zusammensetzung und damit ihre Beweglichkeit ändern und mehr oder weniger von den in unendlicher Verdünnung vorhandenen Ionen abweichen. Z. B. Cadmiumchlorid, das bei normaler Ionenspaltung die Ionengleichung gibt:

$$CdCl_2 \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + 2Cl',$$

im Falle der Polymerie jedoch abweichend dissoziiert:

$$2CdCl_2 \rightleftarrows Cd_2Cl_3^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows Cd_2Cl_2^{\cdot\cdot} + 2Cl' \rightleftarrows 2CdCl^{\cdot} + 2Cl' \text{ usw.}$$

Vergleich der kryoskopisch erhaltenen Dissoziationsgrade α_1 mit den aus den Leitfähigkeiten λ_v erhaltenen $\alpha_2 = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ (v = 10).

	Kryoskop. α_1 t = 0°	Aus der Leitfähigkeit α_2
LiCl	0,90	0,846
½$CdCl_2$	0,605	0,45
KNO_3	0,78	0,824
½$MgSO_4$ ...	0,32	0,45

Theoretisch muß in allen normalen Fällen $\alpha_{\text{kryosk.}} = \alpha_{\text{konduktom.}}$ sein; die Abweichungen haben aber, je nach der Natur der Elektrolyten, einen verschiedenen Sinn. In dem einen Salzpaar ist $\alpha_1 > \alpha_2$, im andern $\alpha_1 < \alpha_2$. Der kryoskopische α_1-Wert gibt nur die Zahl der Spaltstücke an, während das konduktometrische α_2 mit einer bestimmten Zusammensetzung der abgespaltenen Ionen rechnet und diese mit Beweglichkeiten ausstattet, die als charakteristisch für die Ionen im Grenzzustande gelten: $\lambda_v = \alpha_2(\lambda_\infty) = \alpha_2 (l_{\text{Kat.}} + l_{\text{Anion}})$. Je nach der Polymeriestufe und Ionisationsart der einzelnen Salzmolekeln können

die tatsächlich vorhandenen Ionen mehr oder weniger erheblich von den theoretisch vorausgesetzten einfachen Anionen (Cl', NO_3' und $\frac{1}{2}SO_4''$) bzw. Kationen ($Li^{\cdot}$, $\frac{1}{2}Cd^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$ und $\frac{1}{2}Mg^{\cdot\cdot}$) abweichen und auch eine andere Beweglichkeit haben. Die Kationen $Li_2Cl^{\cdot}$, $Cd_2Cl_3^{\cdot}$, $CdCl^{\cdot}$, $K_2NO_3^{\cdot}$ oder $Mg_2SO_4^{\cdot\cdot}$ bzw. Anionen $LiCl_2'$, $CdCl_3'$, $CdCl_4''$, $K(NO_3)_2'$ oder $Mg(SO_4)_2''$ können in ihrer Beweglichkeit nicht ohne weiteres den einfachen Anionen und Kationen gleichgesetzt werden. Nehmen wir als einfachstes Dissoziationsschema das binäre an, so wird etwa die Ionenbeweglichkeit $Li^{\cdot} > Li_2Cl^{\cdot}$ bzw. $Cd^{\cdot\cdot} > CdCl^{\cdot}$, oder der Anionen $Cl' > LiCl_2'$, $Cl' > CdCl_3'$ sein. Die gemessene und auf die Komplexionen zurückgehende Leitfähigkeit λ_v wird daher zu gering ausfallen, demnach auch $\alpha_2 = \frac{\lambda_v}{\lambda_a}$ zu klein erscheinen. Ist umgekehrt die Beweglichkeit der Komplexionen größer als diejenige der einfachen, so wird ein größeres α_2 resultieren.

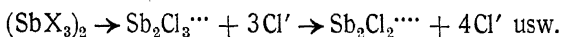
Wenn schon in wässerigen Lösungen (bei $v = 10$) solche Diskrepanzen zwischen α_1 und α_2 infolge der Polymerie der Salzmolekeln hervortreten, so müssen sie in nichtwässerigen Lösungen in noch höherem Grade und auch bei noch höheren Verdünnungen anzutreffen sein, da die Polymerisation der Salze in diesem Falle noch weiter reicht als in wässerigen Lösungen. Wenn die Unterschiede in den Beweglichkeiten der einfachen und Komplexionen nicht groß sind, kann der Wert für α_2 eine Verbesserung erfahren und sich α_1 annähern.

Für die Beurteilung des Gültigkeitsbereiches der elektrolytischen Dissoziationstheorie von S. Arrhenius, zumal in ihrer Gegenüberstellung zur osmotischen Lösungstheorie von J. H. van't Hoff, ist es von grundlegender Bedeutung, zu ermitteln, ob $i_{osm.} = i_{kondukt.}$ ist bzw. welche Ursachen eventuell eine Diskrepanz bewirken, — daß hierbei die Polymerie und Solvatbildung der Elektrolytmolekeln eine Hauptrolle spielen, steht jetzt wohl außer Zweifel, daß aber früher die Nichtkenntnis und Nichtbeachtung dieser störenden Faktoren wiederholte Angriffe gegen die Dissoziationstheorie ausgelöst haben, ist genugsam bekannt. Um nur einen Gegner der Arrheniusschen Theorie zu nennen, sei der Name Mendelejeff genannt. Betrachtet man Lösungsmittel von einer mäßigen Ionisierungskraft und vergleicht man — wie es meist üblich ist — größere Konzentrationen des Elektrolyten, so muß es als ein Zufall bezeichnet werden, wenn $i_{osm.} = i_{kondukt.}$ gefunden wird, eher wird man sagen, daß beide Werte gar nicht gleich sein dürfen bzw. nur in großen Verdünnungen gleich sein müssen.

Eine neue Theorie der Abweichungen der nach den osmotischen Messungen erhaltenen osmotischen Koeffizienten vom klassischen Wert haben jüngst P. Debye u. Hückel (Phys. Zeitschr. **24,** 185 (1923)) gegeben.

IV. Elektrolysen.

In gleicher Weise können bei der Elektrolyse der Lösungen mehrwertiger Metallsalze die Metallabscheidungen anormal verlaufen, indem statt der einfachen Metallionen oder zusammen mit ihnen die „Zwischenionen" an der Kathode niedergeschlagen werden. Dieser Einfluß der Konzentration und Zwischenionenbildung auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Metallniederschlages tritt z. B. bei der Elektrolyse von Antimonchlorid $SbCl_3$ bzw. -bromid $SbBr_3$ und -jodid SbJ_3 in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen hervor: es bildet sich das sog. explosive Antimon, welches um so mehr $SbCl_3$ enthält (durch Erhitzen austreibbar), je konzentrierter die zu elektrolysierende Lösung ist, der Gehalt des Metalles an $SbBr_3$ stieg von 11 bis 14%, wenn der Gehalt der Lösung von 4 auf 70% zunahm; aus einer 5proz. Lösung von SbJ_3 erhielt man ein Metall, welches 17,7% SbJ_3 enthielt (E. Cohen und Ringer bzw. Collins und Strengers, Z. physik. Ch. **47**, 1; **50**, 291 (1904)). Vermutlich liegt hier eine stufenweise Dissoziation und Autokomplexbildung vor:

$$(SbX_3)_2 \rightarrow Sb_2Cl_3^{\cdot\cdot\cdot} + 3Cl' \rightarrow Sb_2Cl_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4Cl' \text{ usw.}$$

V. Analytische Fällungen.

Die analytischen Fällungen werden nur zu häufig von den Polymeriezuständen der zur Reaktion gebrachten Salzmolekeln beeinflußt, indem z. B. ein „Mitreißen" des Fällungsmittels beobachtet wird. Die Störungen sind insbesondere bei Salzen mit mehrwertigen Ionen wahrzunehmen, namentlich bei größeren Konzentrationen in wässerigen Lösungen, weit mehr noch in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Die polymeren Salzmolekeln geben bei einer stufenweisen Dissoziation komplexe Ionen, z. B. $(BaCl_2)_2 \rightarrow Ba^{\cdot\cdot} + BaCl_4''$, $BaCl_3'$ usw., $(K_2SO_4)_2 \rightarrow 2K^{\cdot} + K_2(SO_4)_2''$, KSO_4', SO_4'' usw.; bei der chemischen Wechselwirkung dieser Ionenarten entstehen Ba- und SO_4haltige Fällungen von wechselnder Löslichkeit und Beständigkeit, in solvatisierter und polymerer Form können diese Umsetzungsprodukte teils als Sole, teils als Gele auftreten.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

M.

N.

O.

P.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.